

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Malonatos, suceinatos y glutaratos de uranilo y sus  
derivados con Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ka<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**José Antonio Herrero Sánchez**

DIRECTOR:

**Joaquín Bermúdez Polonio**

**Madrid, 2015**



5310318143

HER

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

X-53-314737-8

MALONATOS, SUCCINATOS Y GLUTARATOS DE URANILO  
Y SUS DERIVADOS CON  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , Y  $\text{NH}_4^+$

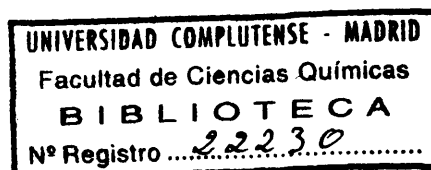
M E M O R I A

QUE PARA OPTAR AL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

P R E S E N T A

JOSE ANTONIO HERRERO SANCHEZ

MADRID, NOVIEMBRE DE 1975



*Este trabajo ha sido realizado en el  
INSTITUTO DE QUIMICA INORGANICA "ELHUYAR",  
del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.*

*A su Director, Prof. E. GUTIERREZ RIOS,  
expreso mi sincera gratitud.*

*Mi agradecimiento al Dr. J. BERMUDEZ POLONIO,  
que ha dirigido esta Memoria.*

*Al Dr. J. ARENAS ROSADO,  
a mis compañeros ROSA M. ROJAS,  
M. VICTORIA GONZÁLEZ Y MANUEL MARTIN ESPIGARES  
y a todos cuantos de algún modo me han ayudado,  
agradezco su colaboración.*



# I N D I C E

|  | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| I. INTRODUCCION  | 9             |
| II. APARATOS Y REACTIVOS   | 25            |
| 2.1 Potenciometría   |               |
| 2.2 Difracción de rayos X  |               |
| 2.3 Análisis térmico   |               |
| 2.4 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo                         |               |
| 2.5 Análisis elemental orgánico  |               |
| 2.6 Reactivos  |               |
| III. SINTESIS Y ANALISIS DE LOS COMPUESTOS                               | 31            |
| 3.1 Métodos generales de síntesis  |               |
| 3.1.1 Síntesis ácido dicarboxílico-óxido de uranio (VI)                  |               |
| 3.1.2 Síntesis ácido dicarboxílico-acetato de uranilo                    |               |
| 3.1.3 Sistemas ácido dicarboxílico-uranilo-MOH                           |               |
| 3.1.4 Fases estables obtenidas en los procesos de deshidratación térmica |               |
| 3.2 Análisis químico   | 35            |
| 3.2.1 Carbono, hidrógeno y nitrógeno                                     |               |
| 3.2.2 Uranio   |               |
| 3.2.3 Litio, sodio y potasio   |               |
| 3.2.4 Agua   |               |
| 3.3 Derivados complejos de uranilo con ácido malónico                    | 37            |
| 3.4 Derivados complejos de uranilo con ácido succínico                   | 49            |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 3.5   | Derivados complejos de uranilo con ácido glutárico                | 57  |
| IV.   | ANALISIS TERMICO Y DIFRACCION DE RAYOS X                          | 83  |
| 4.1   | Análisis térmico  |     |
| 4.2   | Difracción de rayos X   |     |
| 4.3   | Derivados complejos de uranilo con ácido malónico                 | 86  |
| 4.4   | Derivados complejos de uranilo con ácido succínico                | 102 |
| 4.5   | Derivados complejos de uranilo con ácido glutárico                | 114 |
| 4.6   | Esquemas de descomposición térmica                                | 132 |
| 4.6.1 | Complejos neutros de uranilo                                      |     |
| 4.6.2 | Sales alcalinas de malonato de uranilo                            |     |
| 4.6.3 | Sales alcalinas de succinato de uranilo y de glutarato de uranilo |     |
| 4.6.4 | Sales amónicas de malonato de uranilo y de glutarato de uranilo   |     |
| 4.6.5 | Glutarato de uranilo-hidrógenoglutarato de litio tetrahidrato     |     |
| V.    | ESPECTROSCOPIA INFRARROJA   | 185 |
| 5.1   | Derivados complejos de uranilo con ácido malónico                 | 188 |
| 5.1.1 | Complejos neutros   |     |
| 5.1.2 | Complejos aniónicos   |     |
| 5.2   | Derivados complejos de uranilo con ácido succínico                | 193 |
| 5.2.1 | Complejos neutros   |     |
| 5.2.2 | Complejos aniónicos   |     |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 5.3   | Derivados complejos de uranilo con ácido glutárico                      | 197 |
| 5.3.1 | Complejos neutros   |     |
| 5.3.2 | Complejos aniónicos   |     |
| 5.3.3 | Glutarato de uranilo-hidrógenoglutarato de litio tetrahidrato y anhidro |     |
| V.    | CONCLUSIONES  | 215 |
| VII.  | BIBLIOGRAFIA  | 221 |
|       | APENDICE  | 229 |
|       | Datos de difracción de rayos X del malonato amónico                     |     |
|       | Datos de difracción de rayos X del glutarato de litio                   |     |





## **I. INTRODUCCION**



## I. INTRODUCCION

El uranio fue descubierto por Klaproth, en 1789, en la pechblenda de Johanngesorgstadt (Sajonia); el elemento fue aislado por Peligot (1841), casi medio siglo después que fuera puesta de manifiesto su existencia.

La Química de Uranio permaneció prácticamente desconocida hasta el descubrimiento de la fisión nuclear, en 1939. A partir de entonces, su estudio experimenta un desarrollo vertiginoso en todos los sentidos, de cuya importancia es fiel exponente el considerable número de producciones bibliográficas aparecidas en las últimas décadas, tanto especializadas como de carácter monográfico o de revisión. Entre estas últimas creemos oportuno destacar aquí la obra denominada Proyecto Manhattan (1), elaborada por la Comisión de Energía Atómica de los EE.UU. y dada a conocer después de la II Guerra Mundial, y los distintos volúmenes derivados de las Conferencias sobre Usos Pacíficos de la Energía Atómica celebrados, entre 1955 y 1964, bajo el patrocinio de las Naciones Unidas. Entre los tratados monográficos relativos a la Química del Uranio que tienen mayor relación con el trabajo de esta memoria, hay que citar los elaborados por Seaborg y Katz (2), Katz y Rabinowitch (3) y Chernyaev (4).

Se estima que la concentración media de uranio en la corteza terrestre es del orden de 4 ppm (5), que supone una reserva, hasta los primeros 20 kilómetros de profundidad, del orden de  $10^{14}$  toneladas. Ahora bien, la mayoría de los yacimientos son de calidad tan baja - 0,001 por ciento de uranio, o menos - que el beneficio del metal resultaría dificultoso y anti-económico.

Sin embargo, considerando las perspectivas a largo plazo, no pueden desdeñarse las enormes cantidades de uranio existentes en los yacimientos de baja calidad; y en la hipótesis de que el progreso tecnológico consiga reducir los costos,

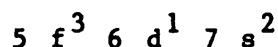
tema en el que actualmente se trabaja intensamente ante el problema originado por la presente crisis energética mundial, esta reserva potencial de energía puede representar, si se desarrolla adecuadamente, una contribución muy considerable a los recursos energéticos del futuro (6).

La preocupación mundial por aprovechar al máximo los recursos naturales de uranio e, implícitamente, el interés por conocer las propiedades útiles de los compuestos que pueda originar, imponen la necesidad de una investigación sistemática de sus derivados, al objeto de facilitar un conocimiento más amplio de sus propiedades químicas, tanto teóricamente como desde el punto de vista de su inminente utilización práctica.

\* \* \* \* \*

A continuación resumimos algunos de los aspectos teóricos más relevantes del uranio, como agente formador de complejos y que tienen mayor vinculación con el tema de trabajo que se desarrolla en esta memoria.

La configuración probable del átomo de uranio en su estado fundamental es



y sus propiedades químicas están determinadas, en gran parte, por la proximidad entre los niveles de energía de los electrones 5f y 6d, cuya distribución mutua varía bajo la influencia de los elementos con que se combina para formar los compuestos.

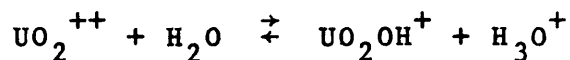
El estado de oxidación más estable del uranio es + 6, pero se conocen cuatro estados de oxidación bien definidos: + 3 ( $5 f^3$ ), + 4 ( $5 f^2$ ), + 5 ( $5 f^1$ ) y + 6 ( $5 f^0$ ) (7).

El uranio (VI) se hidroliza rápidamente, hasta tal punto que no se conoce el ion  $U^{6+}$  libre en disolución acuosa. La primera fase de la hidrólisis del uranio (VI) es el ion  $UO_2^{++}$ , que constituye el grupo central estable de los complejos de uranilo (8), que forman, a su vez, el grupo más numeroso de los compuestos conocidos de uranio (VI) (9). El ion uranilo tiene estructura lineal (10 y 11) y se caracteriza por su excepcional estabilidad química. La firmeza del uranilo se relaciona con la existencia de orbitales libres  $5 f$  y  $6 d$  en el átomo de uranio, que posibilitan la formación de enlaces múltiples adicionales a expensas de los pares de electrones no compartidos de los átomos de oxígeno:

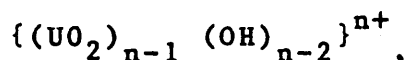
De hecho, las distancias entre el uranio y los átomos de oxígeno en el ion lineal O-U-O son muy cortas (1,7-2,0 Å), si se comparan con las distancias L --- U entre el uranio y cualquier elemento situado en el plano de coordinación (2,2-3,0 Å) y con las dimensiones del propio átomo de uranio (13). Esto significa que el grupo uranilo puede ser considerado, bajo el punto de vista geométrico, como una partícula única.

\* \* \* \* \*

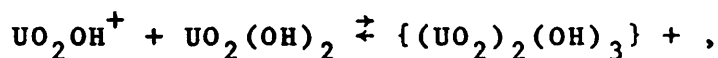
El ion uranilo experimenta fuertemente la hidrólisis en disoluciones cuyo pH tenga valores por encima de 2,5 y que no contengan aniones formadores de complejos (8). En disolución acuosa de pH comprendido entre 2,5 y 3,4, la hidrólisis procede según la reacción siguiente:



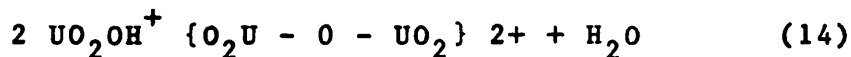
Para valores superiores a pH 3,4, se forman polímeros de fórmula general



por unión de grupos uranilo mediante enlaces hidróxido



o por uniones oxígeno



Por encima de pH 4-5 la forma estable es  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ , insoluble (15).

El ion uranilo forma complejos mononucleares estables con aniones de ácidos carboxílicos. En disoluciones constituídas por sistemas reguladores ácido carboxílico-ion carboxilato, se pueden tolerar valores considerablemente altos de pH.

El umbral de pH a que es contenida considerablemente la hidrólisis, es tanto más alto cuanto mayor sea la estabilidad del complejo formado con el ion carboxilato, aunque no es necesariamente eliminada del todo por encima de pH 2,5.

A pH superior a 4,0, incluso los complejos con iones

carboxilato experimentan la hidrólisis en grado progresivos; en medios ligeramente ácidos o neutros se producen transformaciones en complejos polinucleares, con enlaces -hidróxido u óxido, mientras que en disoluciones alcalinas sólo se consigue una permanencia limitada del uranio (VI) en la disolución mediante la adición de iones carboxilato, pero termina por producirse la precipitación en forma de uranatos insolubles.

En general, las constantes de estabilidad de los complejos de uranilo en disoluciones de ácidos carboxílicos varían inversamente a los valores correspondientes a las constantes de disociación de los ácidos (8).

Tratándose de ácidos bicarboxílicos, los valores de las constantes de formación de complejos de uranilo, en disolución acuosa, dependen más de la posibilidad de formación de quelatos estables, que de la basicidad de los ligandos (16). Los valores más altos de las constantes de formación de la serie corresponde a los quelatos de uranilo con los ácidos oxálico y malónico, constituidos por ciclos estables de cinco y seis átomos, respectivamente.

El uranilo forma con el ácido succínico un quelato bastante inestable: el ciclo es de siete átomos y, además, la libertad de rotación de los carboxilatos del ácido succínico en disolución hace que la entropía y la entalpía de formación sean menos favorables que los valores correspondientes a la formación de quelatos análogos con ácidos ftálico, con un ciclo aromático, o maleico, con un doble enlace. En consecuencia, el valor de la constante de formación del complejo de uranilo en disolución de ácido succínico es ligeramente superior a los valores que se conocen para las constantes de formación, en igualdad de condiciones, de complejos de uranilo con aniones monocarboxilatos del mismo orden de basicidad.

El ion uranilo no forma quelatos en disoluciones

acuosas de ácido glutárico. Este comportamiento está en conformidad con el hecho de que el posible quelato sería un ciclo inestable de ocho átomos. Los valores de las constantes de estabilidad de los complejos de uranilo con el ion hidrógenoglutareto, actuando como ligando unidentado, son del orden que se podría esperar para complejos con ligandos monocarboxilatos de la misma basicidad (17).

\* \* \* \* \*

La coordinación entorno al uranilo ocurre en el plano normal al eje O-U-O, siendo seis el número de coordinación máximo y más frecuente (18); pero también se conocen la coordinación cuatro y cinco en el grupo uranilo.

Parece que ha de ser posible establecer una dependencia entre las frecuencias de los espectros de absorción y la naturaleza y número de los ligandos (19).

En efecto, de conformidad con la simetría del grupo puntual  $D_{\infty h}$ , se puede esperar que los espectros de vibración del uranilo libre presenten dos modos de vibración activos en el infrarrojo: el de tensión asimétrica  $\nu_3$  (I.R.  $930\text{ cm}^{-1}$ ) y el de deformación doblemente degenerada  $\nu_2$  (I.R.  $250\text{ cm}^{-1}$ ); y un modo activo en Raman: el de tensión simétrica  $\nu_1$  (Ra.  $850\text{ cm}^{-1}$ ). Por tanto, no es de esperar que los compuestos con centro de simetría muestren bandas de absorción comunes en infrarrojo y Raman.

Por el contrario, los datos experimentales muestran que muchas veces se hacen presentes las tres frecuencias,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  y  $\nu_3$  del uranilo en I.R. y en Raman, tanto si se realizan los



espectros sobre muestras sólidas o en disolución, poniendo claramente en evidencia la ausencia de centro de simetría.

En consecuencia, admitida actualmente sin discusión la linealidad del grupo uranilo (10 y 11), el cambio de la simetría  $D_{\infty h}$  a grupos de menor simetría debe ser explicado bien suponiendo cambios en la longitud del enlace U-O del uranilo, bien admitiendo la existencia de una asimetría en el campo electromagnético donde se producen las vibraciones propias del conjunto.

Esta segunda hipótesis ha sido admitida por varios autores (20) y parece del todo razonable, si se tiene presente que el uranilo no vibra aislado, sino coordinado a los ligandos. Por lo tanto, sus vibraciones estarán influenciadas por el campo de los átomos que le rodean, que generalmente estarán agrupados en disposiciones geométricas de baja simetría. Por otra parte, esta asimetría producida por el campo de los ligandos explica también la resolución en dos componentes de la vibración de deformación doblemente degenerada (21, 22). Si la coordinación de los ligandos en el plano ecuatorial origina transiciones vibracionales peculiares del grupo uranilo, también deberá influir (dependiendo de la naturaleza y número de los ligandos), en la posición de las frecuencias, hipótesis que ha sido confirmada al comparar las frecuencias a que aparecen las vibraciones normales del grupo uranilo, en una serie de complejos con ligandos diferentes y números de coordinación diversos (11, 61, 62, 63).

Syrkin (23) supone que en el grupo uranilo, además de los dobles enlaces U-O, existe una interacción dador-aceptor entre los pares de electrones no compartidos del átomo de oxígeno y los orbitales libres del átomo de uranio, que se traduce en un aumento del valor real del orden de enlace U=O superior al de un doble enlace. La posibilidad de que se formen tales enlaces adicionales, dependerá de los restantes enlaces formados por el átomo de uranio, especialmente en aquellos ca

sos en que los enlaces con los ligandos del plano ecuatorial sean también, en cierta medida, del tipo dador-aceptor. La formación de estos enlaces en el plano ecuatorial produce un desplazamiento de carga negativa hacia el uranio. Esto, naturalmente, dificultará el desplazamiento de los electrones desde los átomos de oxígeno del uranilo hacia el átomo de uranio, ya que la capacidad aceptora de éste no es ilimitada (a pesar de su elevado número de orbitales libres), sino que viene restringida por la acumulación de carga negativa sobre un solo átomo. Es decir, que se origina una competencia entre los enlaces dador-aceptor formados por el uranio con los ligandos del plano ecuatorial y la interacción con los pares de electrones no compartidos de los átomos de oxígeno del grupo uranilo, competencia que será tanto mayor, cuanto más fuerte sea la capacidad dadora de los ligandos.

Resulta por tanto evidente, que los ligandos ecuatoriales no solo son responsables de la presencia de las frecuencias vibracionales prohibidas del uranilo, sino también de sus posiciones relativas en el espectro; y parece difícil aceptar como hipótesis que la constante de fuerza del enlace U-O, la cual refleja la distribución electrónica, no esté influenciada, en última instancia, por el campo que originan los ligandos ecuatoriales.

\* \* \* \* \*

En la presente memoria se da cuenta de los resultados obtenidos en el estudio de complejos de uranilo con los ácidos malónico, succínico y glutárico y de sus derivados con los cationes, litio, sodio, potasio y amonio, respectivamente. (Tablas I, II y III).

Se ha dedicado atención preferentemente a la investigación de un método común de síntesis, habiendo logrado poner de manifiesto la posibilidad de obtener las tres series de compuestos aislándolos, como fase sólidas, en sistemas constituidos por disoluciones acuosas del ácido dicarboxílico correspondiente, nitrato de uranilo y el hidróxido alcalino o de amonio.

Después se han estudiado los compuestos, aplicando las técnicas del análisis térmico diferencial, ATD, y termogravimétrico, TG, difracción de rayos X y espectroscopía en el infrarrojo.

En la bibliografía se encuentran referencias de algunas síntesis aisladas, realizadas en el pasado.

Henry Fay estudió, en 1896, la acción de la luz sobre disoluciones de malonato de uranilo, malonato de uranilo y potasio y succinato de uranilo (24).

Describe la síntesis del malonato de uranilo trihidrato y malonato de uranilo y potasio, según procedimientos que referimos en los lugares oportunos (secs. 3.3.1 y 3.3.9).

Aporta los datos del análisis químico del malonato de uranilo trihidrato, indicando que pierde dos moléculas de agua a 110 °C, mientras que es necesario calentar la muestra a 180 °C para conseguir la eliminación de la tercera molécula de agua del compuesto. No aporta ningún dato analítico para la identificación de los otros dos compuestos mencionados.

Courtois y Moureu describen, en 1914 (25), dos nuevos métodos para la síntesis de malonato de uranilo trihidrato (sec. 3.3.1), citan la síntesis de Rammelsberg (26) para la obtención de succinato de uranilo monohidrato (sec.3.4.2) y dan cuenta de la preparación de succinato de uranilo dihidrato (sec. 3.4.1). Añaden que han obtenido succinato de uranilo anhidro calentando los compuestos hidratados entre 190-195 °C (sec. 3.4.3) y que todos los compuestos citados son prácticamente insolubles en agua.

Muller, en 1920, estudia la influencia de determinadas funciones químicas en el color de derivados de uranilo (27), concluyendo que los grupos hidróxido o cetona, particularmente en posiciones orto a  $\alpha$  desplazan el color desde el amarillo al rojo.

Müller describe la síntesis de un malonato de uranilo dihidrato, a partir de ácido malónico, hidróxido sódico y nitrato de uranilo.

Describe también un procedimiento semejante para la síntesis de succinato de uranilo dihidrato, partiendo de ácido succínico, hidróxido sódico y nitrato de uranilo. Los resultados que aporta del análisis químico para uranio y agua, coinciden con los calculados para el mencionado compuesto; pero su observación de que el residuo de calcinación es una mezcla de óxidos verdoso y amarillo ladrillo, es prueba manifiesta de que el producto obtenido era una mezcla, con participación de un compuesto de sodio.

\* \* \* \* \*

Nuestras síntesis inmediatas han dado origen a 15 compuestos: cinco en la serie del ácido malónico (Tabla VI), cuatro en la del ácido succínico (Tabla VII) y seis en la del ácido glutárico (Tabla VIII). Los otros 16 compuestos han sido obtenidos como fases estables de los procesos de deshidratación térmica (Tablas IX-XI).

No se ha logrado completar la serie prevista de derivados de uranilo con ácido succínico: faltan el succinato de uranilo y litio y succinato de uranilo y amonio.

Siempre que se ha intentado la síntesis de succinato de uranilo y litio, ensayando diferentes relaciones molares en la composición del sistema ácido succínico-uranilo-hidróxido en litio, el resultado ha sido la obtención de succinato de uranilo o la formación de masas gelatinosas, que probablemente son mezclas de composición no definida.

En el sistema ácido succínico-uranilo-hidróxido amónico, en relación molar 3:2:6, se aísla una fase cristalina, cuya composición no corresponde a la del esperado succinato de uranilo y amonio. Probablemente se trata de un polímero, de fórmula  $\{U_2O_5(C_4H_4O_4)_2\} (NH_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

\* \* \* \* \*

T A B L A - I

RELACION DE LOS COMPLEJOS DE URANILO ESTUDIADOS EN  
LA PRESENTE MEMORIA

| <u>MALONATOS DE URANILO</u>                |   |
|--|---|
| <u>Fórmula</u>                             | <u>Nombre</u>                             |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)\} \cdot 3H_2O$          | Malonato de uranilo trihidrato            |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)\} \cdot H_2O$           | Malonato de uranilo monohidrato           |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)\}$                      | Malonato de uranilo                       |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Li_2 \cdot 3H_2O$    | Malonato de uranilo y litio trihidrato    |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Li_2 \cdot H_2O$     | Malonato de uranilo y litio monohidrato   |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Li_2$                | Malonato de uranilo y litio               |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Na_2 \cdot 2H_2O$    | Malonato de uranilo y sodio dihidrato     |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Na_2$                | Malonato de uranilo y sodio               |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}K_2 \cdot H_2O$      | Malonato de uranilo y potasio monohidrato |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}K_2$                 | Malonato de uranilo y potasio             |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}(NH_4)_2 \cdot H_2O$ | Malonato de uranilo y amonio monohidrato  |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}(NH_4)_2$            | Malonato de uranilo y amonio              |

T A B L A - II

RELACION DE LOS COMPLEJOS DE URANILO ESTUDIADOS EN  
LA PRESENTE MEMORIA

| <u>SUCCINATOS DE URANILO</u>                        |   |
|---|---|
| <u>Fórmula</u>                                      | <u>Nombre</u>   |
| $\{UO_2(C_4H_4O_4)\} \cdot 2H_2O$                   | Succinato de uranilo<br>dihidrato                       |
| $\{UO_2(C_4H_4O_4)\} \cdot H_2O$                    | Succinato de uranilo<br>monohidrato                     |
| $\{UO_2(C_4H_4O_4)\}$                               | Succinato de uranilo                                    |
| $\{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)_3\}Na_2 \cdot 4H_2O$         | Succinato de uranilo<br>y sodio tetrahidrato            |
| $\alpha - \{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)_3\}Na_2 \cdot H_2O$ | $\alpha$ -succinato de urani-<br>lo y sodio monohidrato |
| $\beta - \{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)_3\}Na_2 \cdot H_2O$  | $\beta$ -succinato de urani-<br>lo y sodio monohidrato  |
| $\{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)_3\}K_2$                      | Succinato de uranilo y<br>potasio                       |

T A B L A - III

RELACION DE LOS COMPLEJOS DE URANILO ESTUDIADOS EN  
LA PRESENTE MEMORIA

| <u>GLUTARATOS DE URANILO</u>                       |   |
|--|---|
| <u>Fórmula</u>                                     | <u>Nombre</u>   |
| $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}$                              | Glutarato de uranilo  |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Li_2 \cdot 8H_2O$        | Glutarato de uranilo y litio octohidrato                      |
| $\alpha - \{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Li_2$           | $\alpha$ -glutarato de uranilo y litio                        |
| $\beta - \{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Li_2$            | $\beta$ -glutarato de uranilo y litio                         |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Na_2 \cdot 8H_2O$        | Glutarato de uranilo y sodio octohidrato                      |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Na_2$                    | Glutarato de uranilo y sodio                                  |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}K_2 \cdot 4H_2O$         | Glutarato de uranilo y potasio tetrahidrato                   |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}K_2$                     | Glutarato de uranilo y potasio                                |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$    | Glutarato de uranilo y amonio dihidrato                       |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}(NH_4)_2$                | Glutarato de uranilo y amonio                                 |
| $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}\{Li(C_5H_7O_4)\} \cdot 4H_2O$ | Glutarato de uranilo-hidrógenoglutarato de litio tetrahidrato |
| $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}\{Li(C_5H_7O_4)\}$             | Glutarato de uranilo-hidrógenoglutarato de litio              |



## **II. APARATOS Y REACTIVOS**



## II. APARATOS Y REACTIVOS

### 2.1 Potenciometría

Las medidas potenciométricas se han realizado con un equipo Philips, modelo 9408, con sensibilidad de  $\pm 0,01$  unidades de pH, de lectura digital y registro automático.

### 2.2 Difracción de rayos X

Los diagramas de difracción de rayos X se han obtenido por el método de polvo, con un equipo Philips provisto de un generador de 2 kw, modelo PW 1310/00, con rectificación de onda completa, utilizando siempre la radiación Cu K  $\alpha$  filtrada y trabajando a 40 kw y 20 mA. La cámara empleada ha sido la Debye-Scherrer de 114,83 mm de diámetro; las muestras se colocaron en capilares de vidrio Lyndeman de 0,3 mm de diámetro (28 y 29).

Las medidas más precisas de los ángulos de difracción, para el cálculo de los parámetros cristalográficos, se han deducido de los registros difractométricos, empleando bromuro potásico o wolframio, según convenga, como patrón interno. El difractómetro lleva incorporado un monocromador de la firma AMR (Advanced Metals Research, U.S.A.) que permite obtener mayor resolución y elimina la necesidad de emplear filtro de níquel, con relativo incremento de la intensidad. Las rendijas de divergencia y receptora empladas en el difractómetro fueron de  $1^\circ$  de apertura. Se programaron la velocidad del goniómetro y la constante de tiempo de modo que el producto de ambas fuera siempre la unidad (30).

### 2.3 Análisis térmico

Los termogramas del Análisis Térmico Diferencial (ATD) han sido realizados en un equipo de la firma Deltatherm (U.S.A.), modelo D-2000 R. Consta, en esencia de un horno, modelo F 3001 R, con resistencia de kanthal, que puede calentar

se hasta 1250 °C, a diferentes velocidades de calentamiento. El bloque portamuestras es de inconel, construido de forma que se puede trabajar bajo atmósfera controlada. En todos los ensayos se ha utilizado como sustancia de referencia  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinada y cribada en un tamiz número 270 (ASTM). Las curvas termogravimétricas (TG) se han obtenido también en un equipo Deltatherm, modelo D-4000, diseñado para trabajar en conexión con la unidad básica D-2000, antes indicada. Este equipo va dotado de una electrobalanza ultrasensible, de cero automático. El horno es de tipo vertical, de inconel. El tubo colgador de la cápsula portamuestras es de cuarzo y las cápsulas son de platino. El tarado de la balanza se realiza electrónicamente, una vez que ha sido inicialmente calibrada.

Tanto para la realización de los termogramas de ATD como para los TG, se programó un régimen de calentamiento del horno de 10 °C por minuto. Las cantidades de muestra utilizadas en cada experiencia han oscilado entre los 15 y 18 mg. La sensibilidad programada en la realización de las curvas termogravimétricas representa cambio de peso de 10 mg/25,4 cm (31 y 32).

Como parte complementaria del equipo de análisis térmico, para la calcinación directa de las muestras, se ha utilizado un horno de cámara Heraeus, modelo RSK, con ajuste automático de temperatura hasta 1350 °C, provisto de termopares de platino-platino/rodio y resistencia de barras de silita, situadas en la parte superior de la cámara de calefacción.

#### 2.4 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo

Los espectros de absorción en el infrarrojo han sido obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 325. Han sido registrados en la zona 4000-200 cm<sup>-1</sup>, tanto en pastilla de bromuro potásico como en suspensión de nujol. No se ha observado que las muestras sean alteradas por acción del BrK.

## 2.5 Análisis elemental orgánico

Para las determinaciones de carbono e hidrógeno se ha empleado un analizador de la firma Coleman (U.S.A.), modelo 33. Es un equipo totalmente automático adecuado para la combustión y determinación de carbono e hidrógeno en muestras disociables a temperaturas por debajo de  $1100^{\circ}\text{C}$ . Tiene la ventaja sobre los métodos manuales de reproducir exactamente las condiciones esenciales del análisis. Permite la determinación del contenido en carbono y en hidrógeno con un margen de error del orden de  $\pm 0,3\%$ .

El contenido en nitrógeno de las muestras se ha determinado en un analizador de Coleman modelo 29 A. Es un instrumento automático para la determinación rápida, mediante el método de Dumas (33), del contenido en nitrógeno de compuestos disociables a temperaturas por debajo de  $1100^{\circ}\text{C}$ . El orden de error de los resultados está dentro de  $\pm 0,20\%$ .

## 2.6 Reactivos

Todos los productos empleados en las síntesis y análisis de los compuestos cumplían las normas de pureza de los reactivos para análisis químico. El trióxido de uranio y el  $\text{U}_3\text{O}_8$  fueron suministrados por la Junta de Energía Nuclear.



### **III. SINTESIS Y ANALISIS DE LOS COMPUESTOS**





### III. SÍNTESIS Y ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS

#### 3.1 Métodos generales de síntesis

Los procedimientos seguidos para la obtención de los compuestos estudiados en la presente memoria (Tablas I, II y III), pueden ser agrupados en cuatro métodos generales de síntesis, que describimos en las secciones 3.1.1 a 3.1.4.

Los dos primeros métodos han sido recogidos en la bibliografía, donde aparecen reseñadas las síntesis de un complejo neutro de uranilo con ácido malónico (25) y de dos complejos neutros de uranilo con ácido succínico (25 y 26). Nosotros hemos comprobado que también pueden ser aplicados ambos procedimientos a la síntesis de un complejo neutro de uranilo con ácido glutárico.

El tercer método pretende ser una aportación a las síntesis sistemáticas de complejos de uranilo con ácidos bicarboxílicos y de sus derivados con cationes alcalinos y el amonio.

En cuarto lugar se incluyen los compuestos obtenidos en los procesos de deshidratación térmica de los productos hidratados, procedentes de las síntesis anteriormente mencionadas.

##### 3.1.1 Síntesis ácido bicarboxílico - óxido de uranio (VI)

Se han obtenido complejos neutros de uranilo con ácidos dicarboxílicos, disolviendo trióxido de uranio en disoluciones saturadas de ácidos malónico, succínico y glutárico, respectivamente, y calentando a ebullición (Tabla IV).

##### 3.1.2 Síntesis ácido bicarboxílico - acetato de uranilo.

Este método está constituido por reacciones de desplazamiento, a temperatura ambiente, entre disoluciones concen

tradas de acetato de uranilo y del ácido correspondiente, es decir, malónico, succínico o glutárico (Tabla V).

### 3.1.3 Sistemas ácido dicarboxílico-uranilo-MOH

Consiste en la síntesis de complejos neutros de uranilo con ácidos bicarboxílicos y de sus derivados alcalinos y de amonio aislándolos, como fases sólidas, en sistemas constituidos por disoluciones acuosas del ácido bicarboxílico correspondiente, nitrato de uranilo y un hidróxido alcalino o de amonio.

Los compuestos sintetizados han sido clasificados en tres series, atendiendo al ácido bicarboxílico, y se indica en ellas las relaciones molares existentes entre los componentes de cada sistema:

- a) Sistemas ácido malónico-uranilo-MOH ( $M = \text{Li, Na, K, NH}_4$ ), en relación molar 2:1:2 y 2:1:4 (Tabla VI).
- b) Sistemas ácido succínico-uranilo-MOH ( $M = \text{Li, Na, K, NH}_4$ ), en relación molar 3:2:4 y 3:2:6 (Tabla VII).
- c) Sistemas ácido glutárico-uranilo-MOH ( $M = \text{Li, Na, K, NH}_4$ ), en relación molar 3:2:4, 3:2:5, 3:2:6 y 3:1,5:3 (Tabla VIII).

### 3.1.4 Fases estables obtenidas en los procesos de deshidratación térmica.

Se incluyen en este apartado los compuestos de uranilo que se han obtenido, como fases estables, en los procesos de deshidratación térmica de los productos hidratados, previamente sintetizados.

Las temperaturas de deshidratación han sido deducidas de los termogramas del análisis térmico diferencial y termogravimétrico (Tablas IX, X y XI).

### 3.2 Análisis químico

#### 3.2.1 Análisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno

La determinación del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno se ha realizado por el método convencional de microcombustión de las muestras en corriente de oxígeno (33 y 34).

#### 3.2.2 Análisis de uranio

Hay que distinguir dos tipos de compuestos: los que además del uranio, contienen solamente carbono e hidrógeno, y algunos también nitrógeno, de los que juntamente con el uranio tienen carbono, hidrógeno y un elemento alcalino.

- a) El contenido en uranio de los compuestos que, además, contienen solamente carbono, hidrógeno y, algunos, nitrógeno, se ha determinado gravimétricamente por calcinación de las muestras a 800 °C.

Esta determinación gravimétrica es muy exacta para este tipo de compuestos, con elevado contenido en uranio y que se descomponen por efecto de la calcinación, dejando como residuo estable  $U_3O_8$  (35).

- b) Para valorar el contenido en uranio de los compuestos en cuya composición entra también un elemento alcalino, se disuelve la muestra en agua o, si fuera necesario, en disolución muy diluída de ácido nítrico, se añade nitrato amónico, se calienta a ebullición y se precipita cuantitativamente el uranio con  $NH_4OH$ , en forma de  $U_2O_7(NH_4)_2$  (36). Se calcina el diuranato amónico a 800 °C, hasta residuo de  $U_3O_8$  (37).

Hemos comprobado que también se puede determinar gravimétricamente el contenido en uranio de las sales alcalinas de los complejos de uranilo con ácidos bicarboxílicos es

tudiados, calcinando las muestras a temperaturas del orden de 900 a 1000 °C, deducidas de las curvas del análisis térmico, e identificando los residuos mediante sus diagramas de difracción de rayos X.

En efecto, calcinando los derivados alcalinos de los malonatos de uranilo, se obtienen residuos estables que han sido identificados como uranatos, de fórmula general,  $UO_4M_2$  (38 - 43); mientras que la calcinación de las sales alcalinas de los succinatos y glutaratos de uranilo produce como residuo diuranatos alcalinos, de fórmula general  $U_2O_7M_2$  (38 - 43).

Los resultados a que se llega mediante éste procedimiento de determinación gravimétrica, concuerdan exactamente con los datos obtenidos precipitando el uranio en forma de diuranato amónico y calcinando a  $U_3O_8$ .

En la Tabla XII se han registrado las temperaturas de calcinación de los derivados de litio, sodio y potasio de los complejos de uranilo con los ácidos malónico, succínico y glutárico estudiado la composición de los residuos y las referencias para su identificación.

### 3.2.3 Análisis de litio, sodio y potasio

Confirmada la concordancia existente entre los resultados obtenidos para el contenido en uranio de los derivados alcalinos de los malonatos, succinatos y glutaratos de uranilo, mediante los dos procedimientos gravimétricos aplicados, es decir, tanto cuando se procedió precipitando el uranio en forma de diuranato amónico y calcinando a  $U_3O_8$ , como cuando se calcinaron directamente las muestras a las temperaturas convenientes para obtener los correspondientes uranatos o diuranatos alcalinos, hemos considerado que estos datos son suficientes para determinar gravimétricamente el contenido en

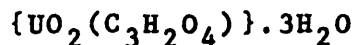
litio, sodio o potasio de los compuestos estudiados (Tabla XII).

#### 3.2.4 Análisis de agua

La determinación cuantitativa del contenido en agua de los compuestos se ha deducido de las curvas del análisis termogravimétrico de las muestras.

### 3.3 Derivados de uranilo con ácido malónico

#### 3.3.1 Malonato de uranilo trihidrato:



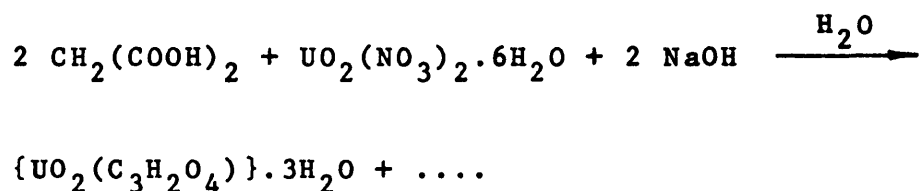
El malonato de uranilo con tres moléculas de agua había sido sintetizado por Fay, en 1896 (24), mezclando disoluciones equivalentes de ácido malónico y nitrato de uranilo. Posteriormente fué sintetizado por Courtois y Moreu, en 1914 (25), disolviendo trióxido de uranio hidratado en disolución acuosa, saturada y caliente, de ácido malónico y, también, por reacción de una disolución concentrada de acetato de uranilo con ácido malónico.

Müller, en 1920 (27), describe la síntesis de un malonato de uranilo dihidrato, a partir de ácido malónico, hidróxido sódico y nitrato de uranilo. Cuantos intentos hemos realizado para sintetizar este compuesto, han dado como resultado la obtención de malonato de uranilo trihidrato.

Nuestro propósito es lograr un método común para la síntesis del malonato de uranilo trihidrato y de sus posibles derivados con cationes alcalinos y el amonio, es decir, nos proponemos investigar las condiciones de trabajo para la obtención de dichos compuestos aislandolos, como fases sólidas, en sistemas ácido malónico-uranilo-hidróxido

alcalino o de amonio, en disolución acuosa.

Se preparó una disolución acuosa diluída en ácido malónico y nitrato de uranilo, en relación molar 2:1, a temperatura ambiente, y se fue añadiendo con una bureta disolución normal de hidróxido sódico, homogeneizando la mezcla con un agitador magnético. Se observa que el pH de la disolución permanece invariable, del orden de 1,4 (Fig. 1), hasta que la composición del sistema alcanza la relación molar 2:1:2, y si simultáneamente se va produciendo la precipitación de un compuesto, identificado como malonato de uranilo trihidrato:



El precipitado se lava sobre el filtro con agua, alcohol y éter, sucesivamente, y seca en corriente de aire.

El compuesto se presenta en forma de polvo cristallino, de color amarillo ligeramente verdoso. Es casi insoluble en agua, e insolubles en alcohol y en éter.

Los resultados del análisis químico son las siguientes:

Calculado para  $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)\} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 8,45  |
| hidrógeno | 1,88  |
| uranio    | 55,86 |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 8,50  |
| hidrógeno | 1,82  |
| uranio    | 55,84 |

Curvas de neutralización de sistemas ácido  
malónico (2M) - uranilo (1M) con MOH (1M).  
(M = Li, Na, K, NH<sub>4</sub>)

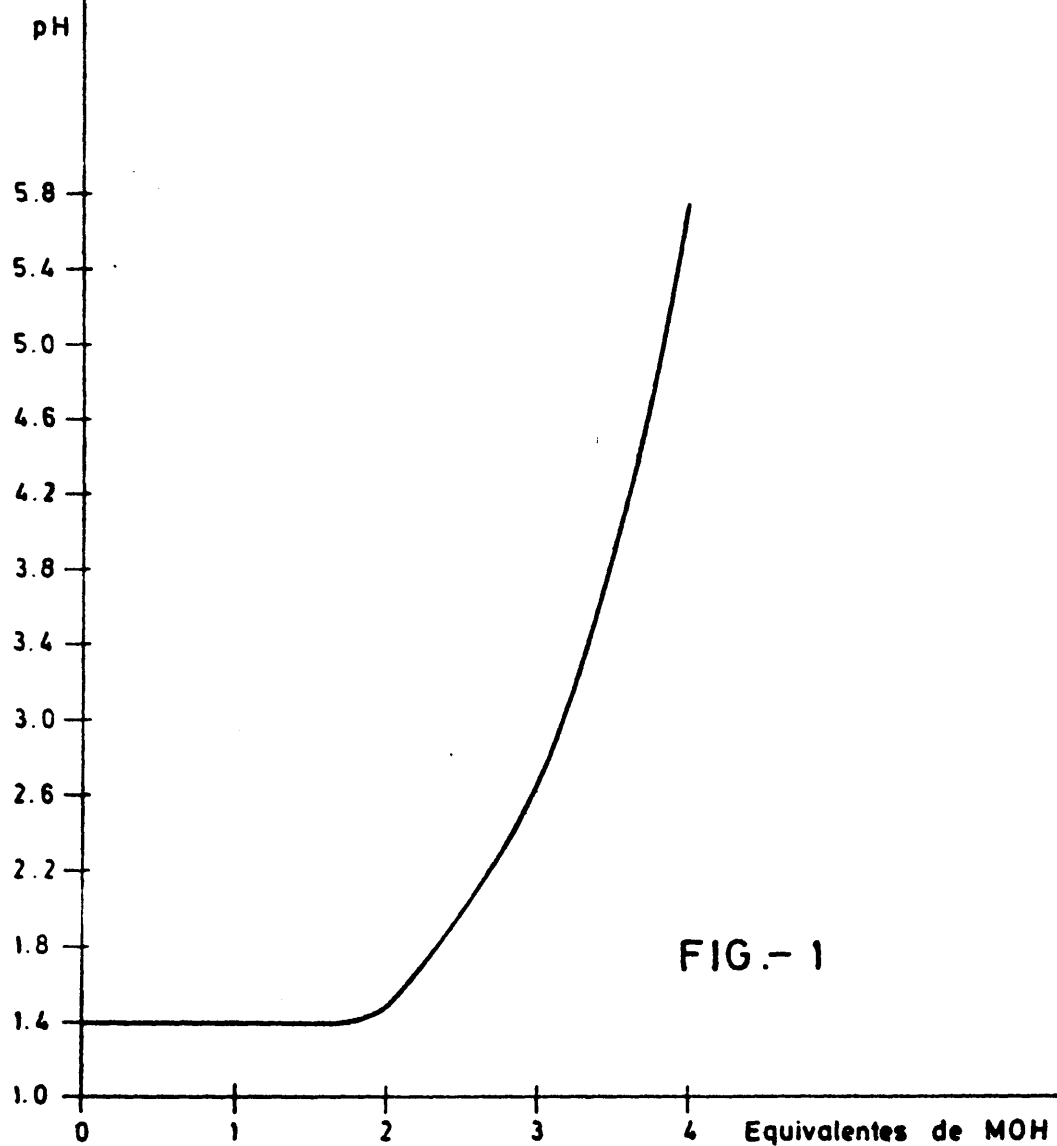
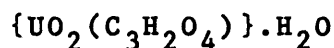


FIG.- 1

Se han obtenido idénticos resultados utilizando LiOH, KOH y  $\text{NH}_4\text{OH}$  como agentes de neutralización.

### 3.3.2 Malonato de uranilo monohidrato:



El malonato de uranilo con una molécula de agua se obtiene por deshidratación parcial del malonato de uranilo trihidrato, calentado la muestra a temperatura ligeramente por encima de los  $135^\circ\text{C}$ . La temperatura óptima para la eliminación de las dos moléculas de agua más lábiles del compuesto trihidrato, ha sido deducida de las curvas de ATD y TG, donde se observa que a  $135^\circ\text{C}$  se ha completado la eliminación de dichas moléculas de agua y que, por otra parte, el producto monohidrato resultante es estable hasta  $180^\circ\text{C}$ .

Datos del análisis químico:

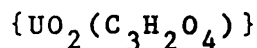
Calculado para  $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)\} \cdot \text{H}_2\text{O}, \%$

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 9,24  |
| hidrógeno | 1,03  |
| uranio    | 61,02 |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 9,20  |
| hidrógeno | 1,06  |
| uranio    | 61,00 |

### 3.3.3 Malonato de uranilo:



El malonato de uranilo anhidro se ha preparado por deshidratación térmica del malonato de uranilo trihidrato, a  $280^\circ\text{C}$ .



## Resultados del análisis químico:

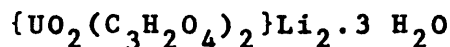
Calculado para  $\{UO_2(C_3H_2O_4)\}$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 9,69  |
| hidrógeno | 0,54  |
| uranio    | 63,97 |

Encontrado, %

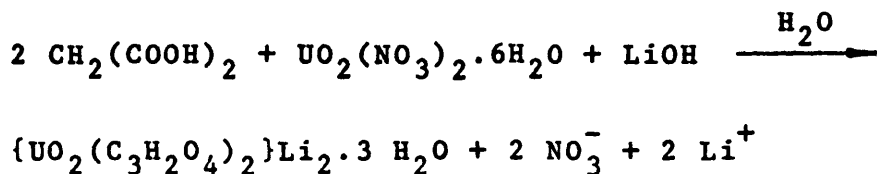
|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 9,72  |
| hidrógeno | 0,60  |
| uranio    | 63,93 |

### 3.3.4 Malonato de uranilo y litio trihidrato:



Sobre una disolución acuosa diluída de ácido malónico y nitrato de uranilo, en relación molar 2:1, se añade, con una bureta, disolución normal de hidróxido de litio, homogeneizando la mezcla con un agitador magnético. Primero, se produce la precipitación de malonato de uranilo con tres moléculas de agua, como queda dicho (sec. 3.3.1). Después, prosiguiendo la adición de hidróxido de litio por encima de dos equivalentes, se observa un pronunciado incremento del pH y redisolución del precipitado, que se completa cuando la disolución tiene composición molar 2:1:4 y pH 5,5 (Fig. 1).

De la disolución filtrada se obtiene un compuesto microcristalino de color amarillo, que ha sido identificado como malonato de uranilo y litio trihidrato:



En alguna ocasión se ha calentado el sistema de síntesis hasta 70 °C, para eliminar restos de turbidez, sin que esta elevación de la temperatura haya afectado a la composición del producto aislado.

El compuesto es soluble en agua, e insoluble en alcohol y en éter.

Los datos del análisis químico del compuesto secado al aire son los siguientes:

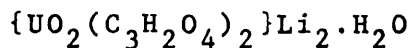
Calculado para  $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Li_2 \cdot 3 H_2O$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 13,29 |
| hidrógeno | 1,85  |
| uranio    | 43,91 |
| litio     | 2,56  |

Econtrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 13,50 |
| hidrógeno | 1,76  |
| uranio    | 43,90 |
| litio     | 2,56  |

### 3.3.5 Malonato de uranilo y litio monohidrato:



Se ha obtenido este compuesto por deshidratación térmica del malonato de uranilo y litio trihidrato (Sección 3.3.4). Del ATD y TG del compuesto hidratado (Sec. 4.3.2) se deduce que primeramente se eliminan dos molec. de agua y a continuación, a temperatura muy próxima, la tercera. En consecuencia, se ha efectuado la deshidratación parcial de forma precisa en el propio equipo de análisis térmico, programando la temperatura a 170 °C y la velocidad de calentamiento a

10 °C por minuto, evitando de este modo la total deshidratación de la sal.

Resultados del análisis químico:

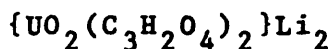
Calculado para  $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Li_2 \cdot H_2O$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 14,24 |
| hidrógeno | 1,19  |
| uranio    | 47,04 |
| litio     | 2,74  |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 14,18 |
| hidrógeno | 1,26  |
| uranio    | 47,12 |
| litio     | 2,74  |

3.3.6 Malonato de uranilo y litio:



Se ha obtenido malonato de uranilo y litio anhidro como producto de la deshidratación térmica, a 240 °C, del compuesto con tres moléculas de agua (Sec. 3.3.4).

Datos del análisis químico:

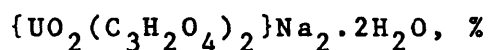
Calculado para  $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Li_2$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 14,77 |
| hidrógeno | 0,82  |
| uranio    | 48,78 |
| litio     | 2,84  |

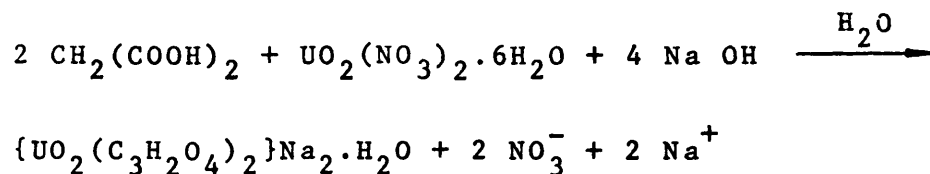
Econtrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 14,70 |
| hidrógeno | 0,88  |
| uranio    | 48,70 |
| litio     | 2,83  |

3.3.7 Malonato de uranilo y sodio dihidrato:



Este compuesto ha sido aislado, por cristalización, de una disolución acuosa de ácido malónico, nitrato de uranilo y hidróxido sódico, en relación molar 2:1:4 y pH 5,7. Los detalles de la síntesis son semejantes a los descritos en el apartado 3.3.4 para la sal de litio y la variación del pH de la disolución queda también representada por la Fig. 1. La expresión del proceso de la reacción es:



El compuesto se presenta en forma de grandes cristales de color amarillo, solubles en agua, e insolubles en alcohol y en éter.

El análisis químico del producto secado al aire da los datos siguientes:

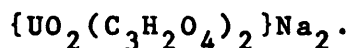
Calculado para  $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Na_2 \cdot 2 H_2O$

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 12,96 |
| hidrógeno | 1,45  |
| uranio    | 42,80 |
| sodio     | 8,27  |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 13,00 |
| hidrógeno | 1,40  |
| uranio    | 42,88 |
| sodio     | 8,28  |

3.3.8 Malonato de uranilo y sodio:



El malonato de uranilo y sodio anhidro se ha obtenido por deshidratación del compuesto aislado con dos moléculas de agua, calentado a 220 °C.

Resultados del análisis químico:

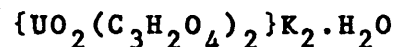
Calculado para  $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Na_2, \%$

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 13,86 |
| hidrógeno | 8,77  |
| uranio    | 45,77 |
| sodio     | 8,84  |

Encontrado, %

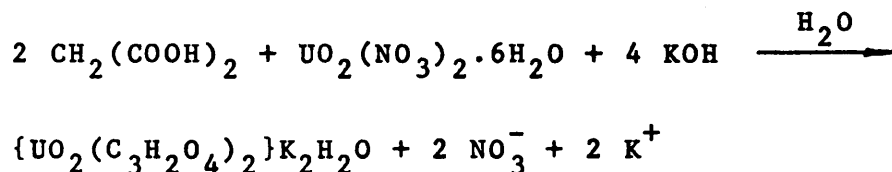
|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 13,92 |
| hidrógeno | 0,90  |
| uranio    | 45,80 |
| sodio     | 8,84  |

3.3.9 Malonato de uranilo y potasio monohidrato:



Fay (24) había sintetizado un compuesto, que deno-

minó "sal doble de potasio y uranio", disolviendo malonato de uranilo en la cantidad suficiente de malonato potásico. Nuestro método aporta una generalización, al sintetizar el malonato de uranilo y potasio con una molécula de agua, commo una de las fases sólidas aislables del sistema, en disolución acuosa, ácido malónico-uranilo-hidróxido potásico, concretamente la que corresponde a la relación molar 2:1:4 y pH 5,7 (Fig. 1):



El compuesto se presenta en cristales de color amarillo, muy bien formados y con hábito de prisma hexagonales. Es soluble en agua, e insoluble en alcohol y en éter. Los cristales adquieren color naranja por efecto de la luz solar, y recuperan su color amarillo cuando se guardan en un frasco de color topacio.

Datos del análisis químico del compuesto secado al aire:

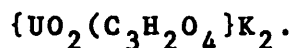
Calculado para  $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2\}\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 12,63 |
| hidrógeno | 1,06  |
| uranio    | 41,73 |
| potasio   | 13,71 |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 12,80 |
| hidrógeno | 1,03  |
| uranio    | 41,88 |
| potasio   | 13,75 |

### 3.3.10 Malonato de uranilo y potasio:



El malonato de uranilo y potasio anhidro ha sido obtenido por deshidratación, a 210 °C, del compuesto cristalizado con una molécula de agua (Sec. 3.3.9).

Los datos del análisis químico son los siguientes:

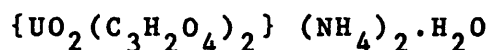
Calculado para  $\{UO_2(C_3H_2O_4)\}_2K_2$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 13,04 |
| hidrógeno | 0,73  |
| uranio    | 43,10 |
| potasio   | 14,16 |

Encontrado, %

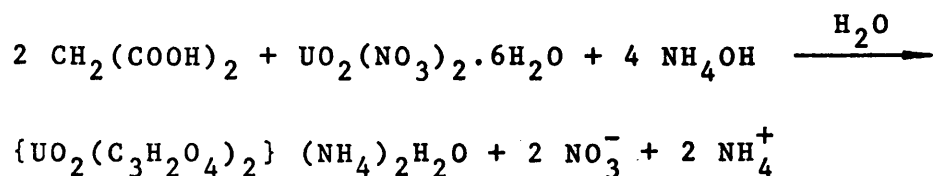
|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 13,20 |
| hidrógeno | 0,80  |
| uranio    | 43,16 |
| potasio   | 14,18 |

### 3.3.11 Malonato de uranilo y amonio monohidrato:



Aplicando el procedimiento común seguido para la síntesis de esta primera serie de compuestos (Sec. 3.3.1), se preparó una disolución acuosa de ácido malónico y nitrato de uranilo, en relación molar 2:1, y se fue neutralizando con  $NH_4OH$  1N. La curva potenciométrica (Fig. 1) comienza con un tramo horizontal, aproximadamente a pH 1,1 mientras se va produciendo la precipitación de malonato de uranilo trihidrato, que termina cuando se alcanza la relación molar 2:1:2. Continuando la adición de hidróxido amónico hasta que el sistema

esté constituido por una relación molar 2:1:4, se observa un sensible incremento del pH y la redisolución del precipitado previamente formado. A pH 5,9 se ha completado la redisolución. El compuesto que se aísla por cristalización ha sido identificado como malonato de uranilo y amonio monohidrato:



El malonato de uranilo y amonio con una molécula de agua se presenta en cristales grandes de color amarillo, muy bien formados y con hábito de prismas tetragonales. Es soluble en agua a temperatura ambiente, e insoluble en alcohol y en éter.

El compuesto filtrado, lavado con alcohol y secado al aire, ha sido analizado con los siguientes resultados:

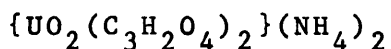
Calculado para  $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2\} (\text{NH}_4)_2$ , %,  $\text{H}_2\text{O}$

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 13,64 |
| hidrógeno | 2,66  |
| uranio    | 45,06 |
| nitrógeno | 5,30  |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 13,69 |
| hidrógeno | 2,61  |
| uranio    | 45,04 |
| nitrógeno | 5,77  |

### 3.3.12 Malonato de uranilo y amonio:





Se ha obtenido malonato de uranilo y amonio anhidro mediante deshidratación térmica a 170 °C, temperatura indicada en los termogramas del análisis térmico gravimétrico y diferencial.

El análisis químico de la fase anhidra proporciona los datos siguientes:

Calculado para  $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}(NH_4)_2$ , %

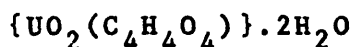
|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 14,12 |
| hidrógeno | 2,37  |
| uranio    | 46,66 |
| nitrógeno | 5,49  |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 14,00 |
| hidrógeno | 2,42  |
| uranio    | 46,62 |
| nitrógeno | 5,70  |

### 3.4 Derivados complejos de uranilo con ácido succínico.

#### 3.41 Succinato de uranilo dihidrato:



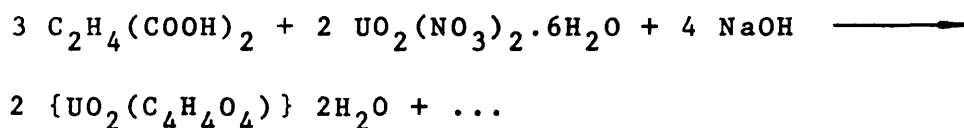
Courtois y Moureu en 1914 (15) sintetizaron succinato de uranilo con dos moléculas de agua por reacción, en frío, de una disolución de acetato de uranilo con ácido succínico.

Nuestro trabajo en esta serie de compuestos se ha iniciado reproduciendo la síntesis del succinato de uranilo dihidrato, a partir de disoluciones estequiométricas de acetato de uranilo y de ácido succínico, que constituyen un sistema

de pH 3.

Después se ha obtenido succinato de uranilo dihidrato mediante un método que sistematiza la síntesis de los complejos neutros de uranilo con ácido succínico y de sus sales con cationes monovalentes, aislándolos, en fase sólida de sistemas constituidos por ácido succínico-uranilo-hidróxido amonio en disolución acuosa.

Se prepara una disolución acuosa diluida de ácido succínico y nitrato de uranilo, en relación molar 3:2, y se va añadiendo, con una bureta, disolución normal de hidróxido alcalino o de amonio, homogeneizando la mezcla con un agitador magnético. La adición de los dos primeros equivalentes de hidróxido produce un incremento lineal del pH de la disolución (Fig. 2). Continuando la adición de otros dos equivalentes de hidróxido alcalino, la curva potenciométrica registra un tramo horizontal, aproximadamente a pH 3,1, hasta que el sistema ácido succínico-uranilo-hidróxido alcalino alcanza la composición molar 3:2:4. La fase sólida aislada se ha identificado como succinato de uranilo dihidrato:



Se lava sobre el filtro con agua fría, alcohol y éter, sucesivamente, y se seca en corriente de aire.

El compuesto se presenta en forma de polvo cristalino, de color amarillo limón. Es prácticamente insoluble en agua, e insoluble en alcohol y en éter.

Datos del análisis químico:

Calculado para  $\{ \text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \} \cdot 2,2\text{H}_2\text{O}$ , %

Curvas de neutralización de sistemas ácido succínico  
(3M) – uranilo (2M) con MOH (1M). (M=Na,K)

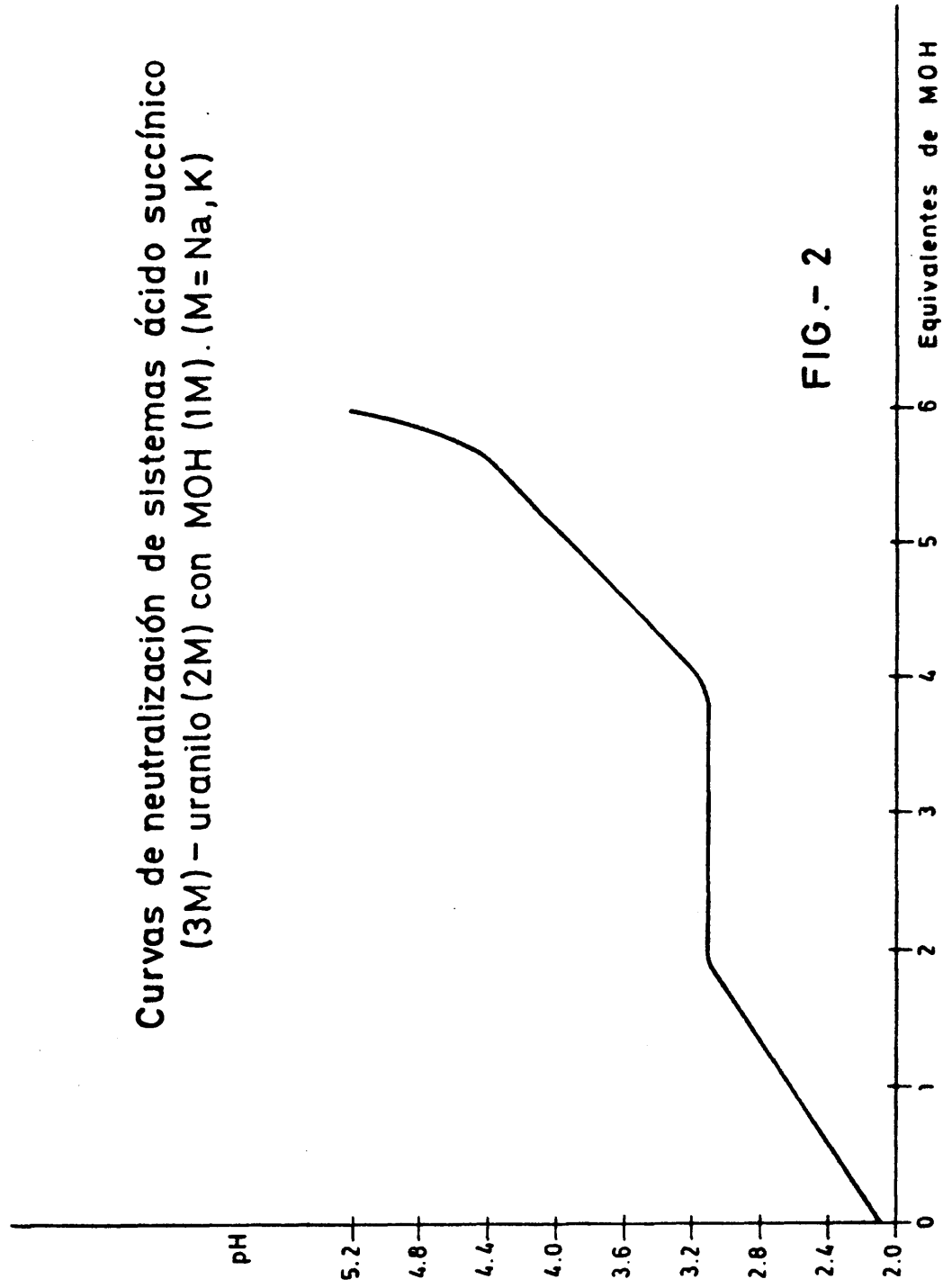


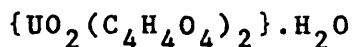
FIG.- 2

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 11,38 |
| hidrógeno | 1,91  |
| uranio    | 56,39 |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 11,50 |
| hidrógeno | 1,88  |
| uranio    | 56,30 |

#### 3.4.2 Succinato de uranilo monohidrato:

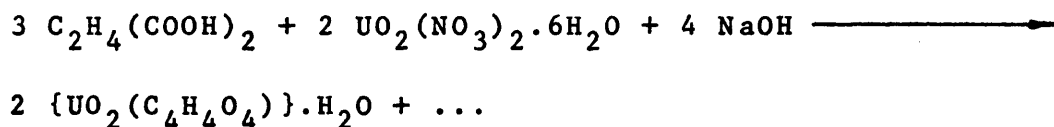


El succinato de uranilo monohidratado había sido sinterizado por Rammelsberg (26) y por Courtois y Moreu (25), disolviendo  $UO_3 \cdot H_2O$  en una disolución en exceso y caliente de ácido succínico. Rammelsberg disuelve un gran exceso de ácido succínico en agua, lo vierte sobre trióxido de uranio hidratado y calienta.

Siempre que hemos intentado reproducir esta síntesis siguiendo sus indicaciones, ha cristalizado juntamente ácido succínico. Se consigue mejor resultado espolvoreando trióxido de uranio, finamente dividido y tamizado, sobre disolución caliente de ácido succínico. Es fácil seguir la marcha de la reacción por el cambio de color: del amarillo naranja de la suspensión de trióxido de uranio, se pasa a un compuesto de color amarillo verdoso. El precipitado se lava en el mismo filtro con agua caliente, para eliminar los restos de ácido succínico.

También se obtiene succinato de uranilo monohidrato por deshidratación térmica, a 190 °C del compuesto dihidrato. (4.4.2). Finalmente, hemos sintetizado succinato de uranilo monohidrato aplicando el método general para la obtención de esta serie de compuestos, consistente en aislarlos, como fases

sólidas, en sistemas ácido succínico-nitrato de uranilo-hidróxido alcalino, pero modificando la temperatura. En efecto, sobre una disolución acuosa de ácido succínico y nitrato de uranilo, en relación molar 3:2, a temperatura de ebullición, se fue añadiendo disolución normal de hidróxido sódico hasta la constitución del sistema en relación molar 3:2:4. La disolución tiene pH 3,6. El compuesto que sedimenta, se filtra a temperatura ambiente, habiendo sido identificado como succinato de uranilo monohidrato:



El compuesto se presenta en forma de polvo cristalino, de color amarillo ligeramente verdoso. En casi insoluble en agua, y es insoluble en alcohol y en éter.

Resultados del análisis químico:

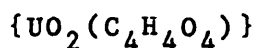
Calculado para  $\{ \text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 11,89 |
| hidrógeno | 1,49  |
| uranio    | 58,90 |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 11,85 |
| hidrógeno | 1,41  |
| uranio    | 58,90 |

### 3.4.3 Succinato de uranilo:



Se obtiene succinato de uranilo anhidro por deshidra

tación, a 300 °C, de succinato de uranilo mono o dihidrato, indistintamente.

#### Resultados del análisis químico;

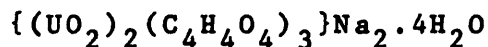
Calculado para  $\{UO_2(C_4H_4O_4)\}$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 12,44 |
| hidrógeno | 1,04  |
| uranio    | 61,65 |

Econtrado, %

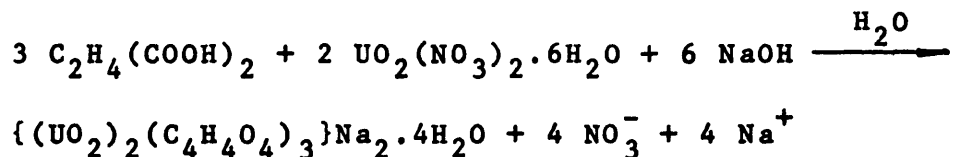
|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 12,48 |
| hidrógeno | 1,10  |
| uranio    | 61,62 |

#### 3.4.4 Succinato de uranilo y sodio tetrahidrato:



Se obtiene, como fase sólida, del sistema en disolución acuosa ácido succínico-nitrato de uranilo-hidróxido sódico, en relación molar 3:2:6.

Si sobre una disolución acuosa diluída de ácido succínico y nitrato de uranilo, en relación molar 3:2, se va añadiendo con una bureta disolución normal de hidróxido sódico, precipita succinato de uranilo dihidrato, como quedó dicho en la sección 3.4.1 Continuando la adición de hidróxido sódico de modo que su relación molar en el sistema aumente de cuatro a seis, se observa un pronunciado incremento del pH de la disolución, desde 3,1 a 5,2 (Fig. 2). El compuesto que ahora se aisla ha sido identificado como succinato de uranilo y sodio tetrahidrato:



Se presenta en forma de polvo microcristalino, de color amarillo intenso. Es ligeramente soluble en agua, e ins soluble en alcohol y en éter.

El análisis químico del producto secado al aire da los resultados siguientes:

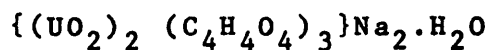
Calculado para  $\{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)_3\}Na_2 \cdot 4H_2O$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 14,32 |
| hidrógeno | 2,00  |
| uranio    | 47,31 |
| sodio     | 4,57  |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 14,10 |
| hidrógeno | 2,12  |
| uranio    | 47,36 |
| sodio     | 4,57  |

#### 3.4.5 Succinato de uranilo y sodio monohidrato:



Se ha obtenido succinato de uranilo y sodio monohidrato como producto de la deshidratación térmica parcial, a 190 °C, del compuesto tetrahidrato.

Los datos del análisis químico son los siguientes:

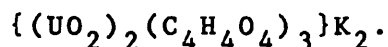
Calculado para  $\{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)_3\}Na_2 \cdot H_2O$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 15,13 |
| hidrógeno | 1,48  |
| uranio    | 49,99 |
| sodio     | 4,83  |

|               |           |       |
|---------------|-----------|-------|
| Encontrado, % | carbono   | 15,16 |
|               | hidrógeno | 1,40  |
|               | uranio    | 50,08 |
|               | sodio     | 4,84  |

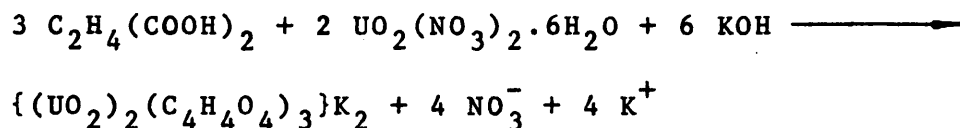
Calentando el succinato de uranilo y sodio monohidrato entre 290-305 °C se produce un cambio de fase cristalina sin modificación alguna en la composición del compuesto.

#### 3.4.6 Succinato de uranilo y potasio:



Ha sido aislado, en fase sólida, en un sistema en disolución acuosa ácido succínico-nitrato de uranilo-hidróxido potásico, constituido en relación molar 3:2:6.

Añadiendo hidróxido potásico 1N sobre una disolución acuosa diluída de ácido succínico y nitrato de uranilo, de composición molar 3:2, se produce primero la precipitación de succinato de uranilo dihidrato, que es redissuelto al incrementar la proporción de hidróxido potásico en el sistema entre cuatro y seis equivalentes. De esta disolución, que tiene aproximadamente pH 4,5, (Fig. 2), precipita el compuesto identificado como succinato de uranilo y potasio:



Su aspecto es de polvo microcristalino, de color amarillo limón. Es soluble en agua, e insoluble en alcohol y en éter. Se lava sobre el filtro con alcohol y se seca en corriente de aire.

Los resultados del análisis químico de la muestra son los siguientes:



Calculado para  $\{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)_3\}K_2$ . %

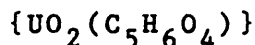
|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 14,91 |
| hidrógeno | 1,25  |
| uranio    | 49,26 |
| potasio   | 8,09  |

Encontrado, %

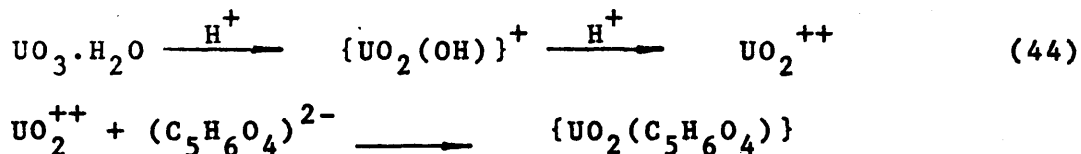
|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 15,02 |
| hidrógeno | 1,36  |
| uranio    | 49,22 |
| potasio   | 8,08  |

### 3.5 Derivados complejos de uranilo con ácido glutárico.

#### 3.5.1 Glutarato de uranilo:

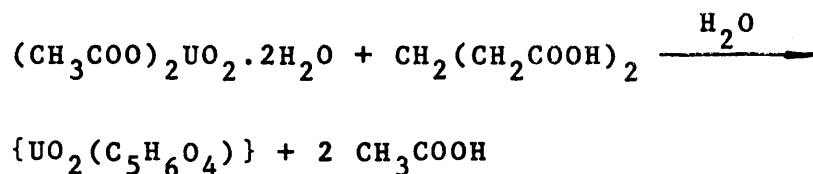


La síntesis de glutarato de uranilo ha sido realizada mediante tres procedimientos. El primero consiste en disolver trióxido de uranio hidratado, finamente dividido, en disolución caliente de ácido glutárico:



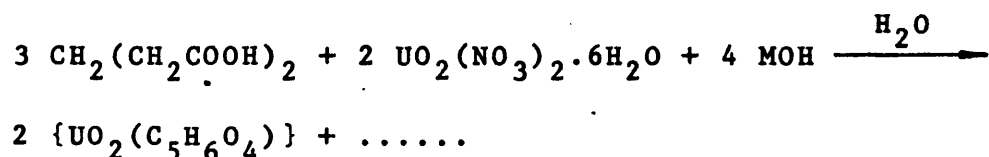
El final de la reacción viene indicado por el cambio de color, desde el amarillo naranja del trióxido de uranio al amarillo del glutarato de uranilo.

El segundo método es una reacción entre disoluciones acuosas de acetato de uranilo y de ácido glutárico. Se concentra la disolución obtenida, calentando entre 60-70 °C, y precipita glutarato de uranilo:



Finalmente, se ha obtenido glutarato de uranilo aislándolo, como fase sólida, en sistemas en medio acuoso ácido glutárico-uranilo-MOH (M = Li, Na, K,  $\text{NH}_4$ ), en relación molar 3:2:4.

Se procede preparando una disolución diluída de ácido glutárico y nitrato de uranilo, en relación molar 3:2, sobre la que se va añadiendo disolución normal del hidróxido alcalino, manteniendo la mezcla en continua agitación. La adición de los dos primeros equivalentes de hidróxido produce un incremento lineal del pH de la disolución (Fig. 3). Continuando la adición de hidróxido alcalino desde dos a cuatro equivalentes, permanece invariable el pH, del orden de 3,2 y se observa la precipitación de un compuesto, identificado como glutarato de uranilo:



El compuesto se presenta en forma de polvo micro cristalino, de color amarillo intenso. El precipitado se lava sobre el filtro con agua fría y se seca en corriente de aire. El producto es prácticamente insoluble en agua, e insoluble en alcohol y en éter.

Los resultados del análisis químico son los siguientes:

Calculado para  $\{\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\}$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 15,07 |
| hidrógeno | 1,51  |
| uranio    | 59,48 |

Curvas de neutralización de sistemas ácido glutámico  
(3M) – uranilo (2M) con MOH (1M). (M = Li, Na, K)

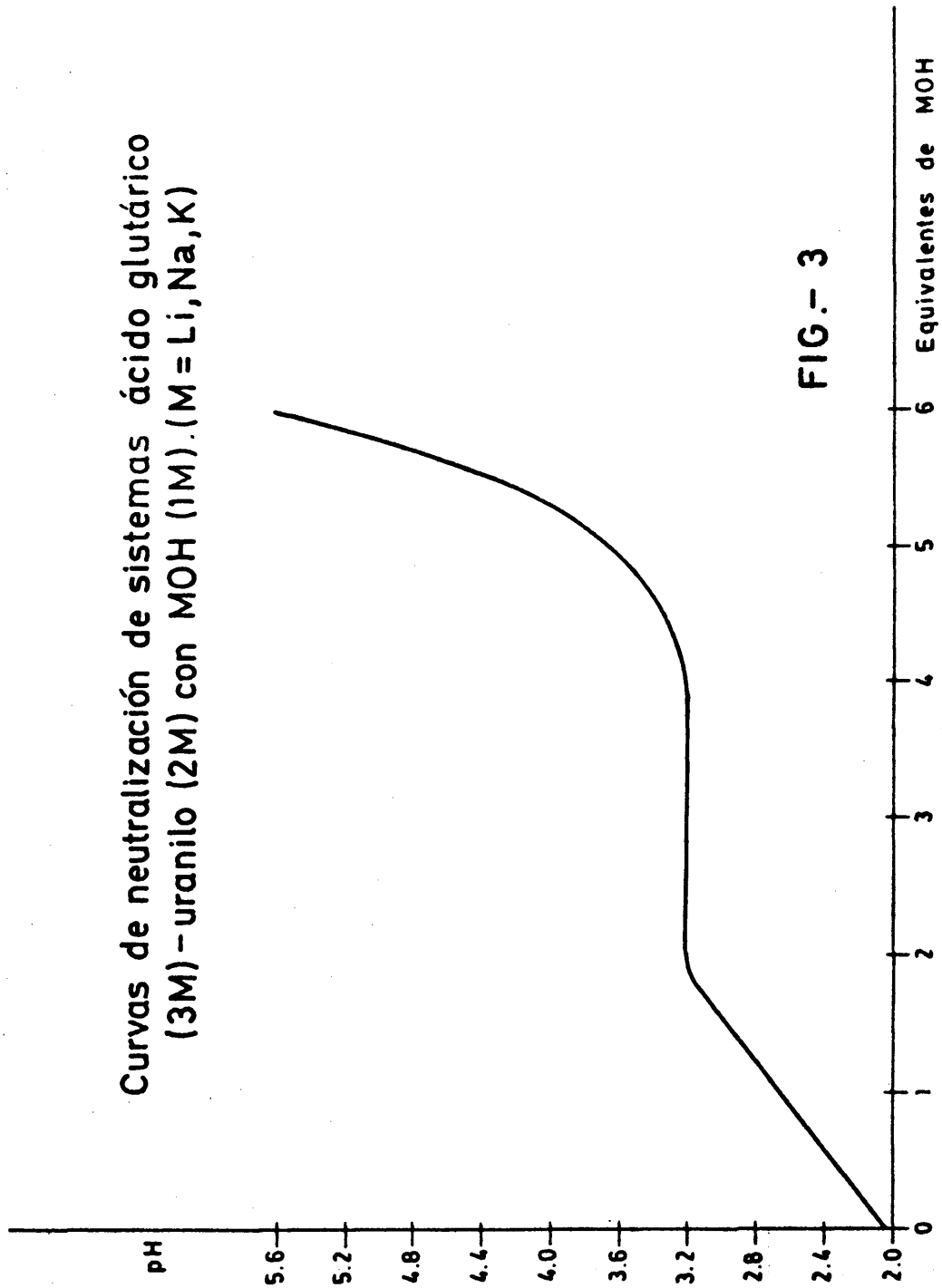
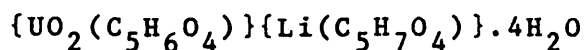


FIG.- 3

Encontrado, %

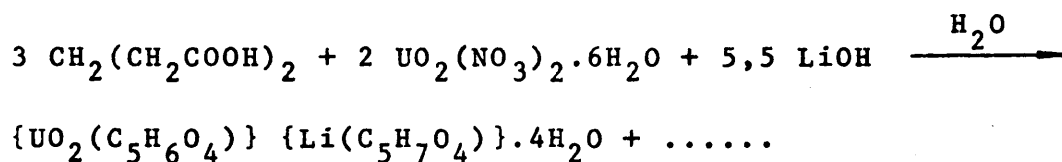
|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 15,01 |
| hidrógeno | 1,47  |
| uranio    | 59,65 |

3.5.2 Glutarato de uranilo-hidrógloglutarato de litio tetra-  
hidrato:



Se prepara una disolución acuosa muy diluída de ácido glutárico y nitrato de uranilo, en relación molar 3:2, y se va neutralizando con disolución normal de hidróxido de litio. La adición de dos equivalentes de LiOH produce un incremento lineal del pH de la disolución (Fig. 3). Continuado la adición de LiOH desde dos a cuatro equivalentes, permanece constante el pH en el valor 3,2 y se va produciendo la precipitación de glutarato de uranilo.

Al proseguir añadiendo hidróxido de litio hasta totalizar 5,5 equivalentes, se observa la redisolución del precipitado y un incremento en la curva potenciométrica hasta pH 4,4, donde presenta una nueva inflexión. El sistema ácido glutárico-nitrato de uranilo-hidróxido de litio en relación molar 3:2:5,5 cristaliza en un compuesto identificado como glutarato de uranilo-hidrógloglutarato de litio tetrahidrato:



El compuesto se presenta en grandes cristales muy bien formados, con hábito de prismas y color amarillo. Es soluble en agua e insoluble en alcohol y en éter.

El análisis químico da los resultados siguientes:

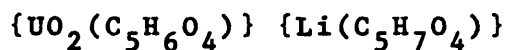
Calculado para  $\{UO_2(C_5H_6O_4)\} \{Li(C_5H_7O_4)\} \cdot 4H_2O$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 19,68 |
| hidrógeno | 3,47  |
| uranio    | 39,01 |
| litio     | 1,13  |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 19,71 |
| hidrógeno | 3,36  |
| uranio    | 39,02 |
| litio     | 1,14  |

3.5.3 Glutarato de uranilo-hidrógenoglutarato de litio:



Se obtiene por deshidratación térmica del compuesto tetrahidrato a 170 °C.

Los datos del análisis químico de la fase anhidra son los siguientes:

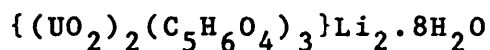
Calculado para  $\{UO_2(C_5H_6O_4)\} \{Li(C_5H_7O_4)\}$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 22,32 |
| hidrógeno | 2,43  |
| uranio    | 44,23 |
| litio     | 1,29  |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 22,10 |
| hidrógeno | 2,50  |
| uranio    | 44,18 |
| litio     | 1,29  |

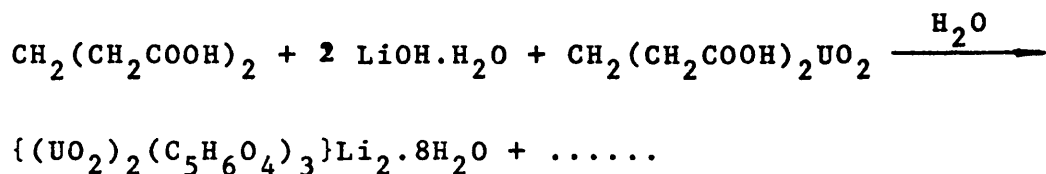
#### 3.5.4 Glutarato de uranilo y litio octahidrato:



La síntesis de este compuesto se aparta del esquema seguido para la obtención de los derivados de sodio, potasio o amonio de glutarato de uranilo: siempre que se ha intentado sintetizar glutarato de uranilo y litio aislándolo como fase sólida en un sistema ácido glutárico-uranilo-hidróxido de litio, en disolución acuosa, ha sido negativo el resultado.

Como queda dicho (3,5,2), del mencionado sistema en relación molar 3:2:4 precipita glutarato de uranilo, y en el sistema en relación molar 3:2:5,5 cristaliza la sal doble glutarato de uranilo-hidrógenoglutarato de litio tetrahidrato; pero cuando la composición del sistema está en relación molar 3:2:6, se forma un gel del que nunca se ha aislado el esperado glutarato de uranilo y litio.

Se ha conseguido, por otra parte, sintetizar glutarato de uranilo y litio disolviendo glutarato de uranilo en disolución acuosa de glutarato de litio. La composición del sistema ácido glutárico-uranilo-hidróxido de litio es 3:1.5:3 molar y la disolución tiene pH 5,6. El compuesto ha sido identificado como glutarato de uranilo y litio octohidrato:



El glutarato de uranilo y litio octahidrato se presenta en forma de polvo microcristalino, de color ligeramente amarillo. Es soluble en agua e insoluble en alcohol y en éter.

El análisis químico de la muestra lavada con alcohol y secada en corriente de aire de los resultados siguientes:

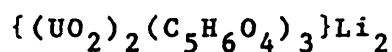
Calculado para  $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Li_2 \cdot 8H_2O$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 16,55 |
| hidrógeno | 3,14  |
| uranio    | 43,74 |
| litio     | 1,27  |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 16,85 |
| hidrógeno | 3,33  |
| uranio    | 43,65 |
| litio     | 1,27  |

### 3.5.5 Glutarato de uranilo y litio:



Se ha obtenido por deshidratación del compuesto octahidrato, calentado a 190 °C.

Datos del análisis químico:

Calculado para  $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Li_2$ , %

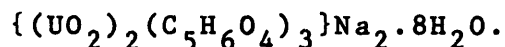
|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 19,08 |
| hidrógeno | 1,92  |
| uranio    | 50,42 |
| litio     | 1,47  |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 18,96 |
| hidrógeno | 2,00  |
| uranio    | 50,36 |
| litio     | 1,46  |

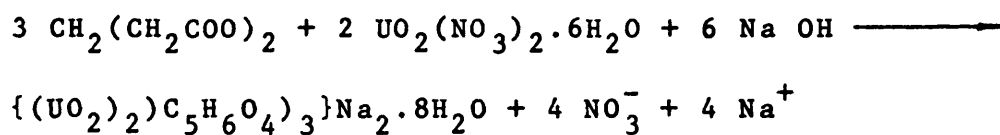
La fase anhidra obtenida a esta temperatura es amorfa. Calentando entre 260-290 °C se produce un cambio estable de fase cristalina, sin que, como era de esperar, se altere la composición centesimal del compuesto.

### 3.5.6 Glutarato de uranilo y sodio octahidrato:



Se obtiene, por cristalización, de un sistema en disolución acuosa ácido glutárico-uranilo-hidróxido sódico, constituido en relación molar 3:2:6.

Se prepara una disolución acuosa diluída de ácido glutárico y nitrato de uranilo, en relación molar 3:2, y se añade NaOH (1N). Según va subiendo la proporción de hidróxido sódico en el sistema desde cuatro a seis equivalentes, se observa un pronunciado incremento de pH de la disolución, aproximadamente hasta pH 5,6 (Fig. 3) y la redisolución del glutarato de uranilo previamente formado. La disolución cristaliza a temperatura ambiente, y los cristales se lavan sobre el filtro con alcohol etílico y se secan en corriente de aire. Es decir, el compuesto identificado como glutarato de uranilo y sodio octohidrato se produce en la reacción siguiente:



Cristaliza en cubos muy bien formados, de color amarillo. Es soluble en agua e insoluble en alcohol y en éter.

El análisis químico de la muestra proporciona los datos siguientes:

Calculado para  $\{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3\}\text{Na}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , %

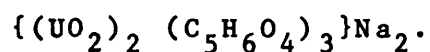


|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 16,08 |
| hidrógeno | 3,05  |
| uranio    | 42,49 |
| sodio     | 4,10  |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 16,30 |
| hidrógeno | 2,90  |
| uranio    | 42,50 |
| sodio     | 4,10  |

### 3.5.7 Glutarato de uranilo y sodio:



Se ha obtenido glutarato de uranilo y sodio anhidro calentando el compuesto octahidrato a 230 °C.

Resultados del análisis químico:

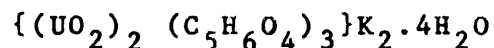
Calculado para  $\{(\text{UO}_2)_2 (\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3\}\text{Na}_2$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 18,45 |
| hidrógeno | 1,86  |
| uranio    | 48,76 |
| sodio     | 4,71  |

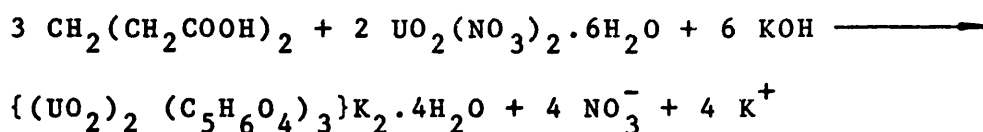
Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 18,20 |
| hidrógeno | 1,80  |
| uranio    | 48,85 |
| sodio     | 4,72  |

### 3.5.8 Glutarato de uranilo y potasio tetrahidrato:



Del sistema en medio acuoso ácido glutárico-uranilo-hidróxido potásico, en relación molar 3:2:4, se obtiene glutarato de uranilo. Continuando la adición de hidróxido potásico hasta que el referido sistema alcanza la relación molar 3:2:6, se produce la redisolución del glutarato de uranilo; y de esta disolución, de pH 5,0 aproximadamente (fig.3) se aísla por cristalización glutarato de uranilo y potasio tetrahidrato:



El compuesto cristaliza en prismas de color amarillo. Es ligeramente soluble en agua y es insoluble en alcohol y en éter.

Los resultados analíticos de la muestra, lavada con alcohol y secada en corriente de aire, son los siguientes:

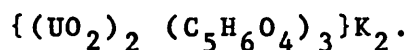
Calculado para  $\{(\text{UO}_2)_2 (\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3\}\text{K}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 16,70 |
| hidrógeno | 2,42  |
| uranio    | 44,06 |
| potasio   | 7,24  |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 16,85 |
| hidrógeno | 2,38  |
| uranio    | 44,05 |
| potasio   | 7,23  |

### 3.5.9 Glutarato de uranilo y potasio:



El glutarato de uranilo y potasio anhidro se obtiene por deshidratación del compuesto tetrahidrato, calentado a 160 °C.

Del análisis químico se deducen los siguientes resultados:

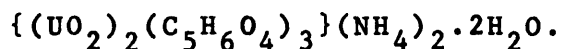
Calculado para  $\{(\text{UO}_2)_2 (\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3\}\text{K}_2$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 17,86 |
| hidrógeno | 1,80  |
| uranio    | 47,20 |
| potasio   | 7,75  |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 17,78 |
| hidrógeno | 1,85  |
| uranio    | 47,18 |
| potasio   | 7,74  |

### 3.5.10 Glutarato de uranilo y amonio dihidrato:



Constituye la segunda de las tres fases sólidas que hemos aislado de sistemas ácido glutárico-uranilo-hidróxido amónico en disolución acuosa.

Se parte de una disolución muy diluída de ácido glutárico y nitrato de uranilo, en relación molar 3:2, y se va añadiendo hidróxido amónico 1 N; se agita de modo continuo la disolución y se registran los valores del pH (Fig. 4). Se observa que el

Curva de neutralización del sistema ácido glutámico  
(3M) – uranilo (2M) con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1M)

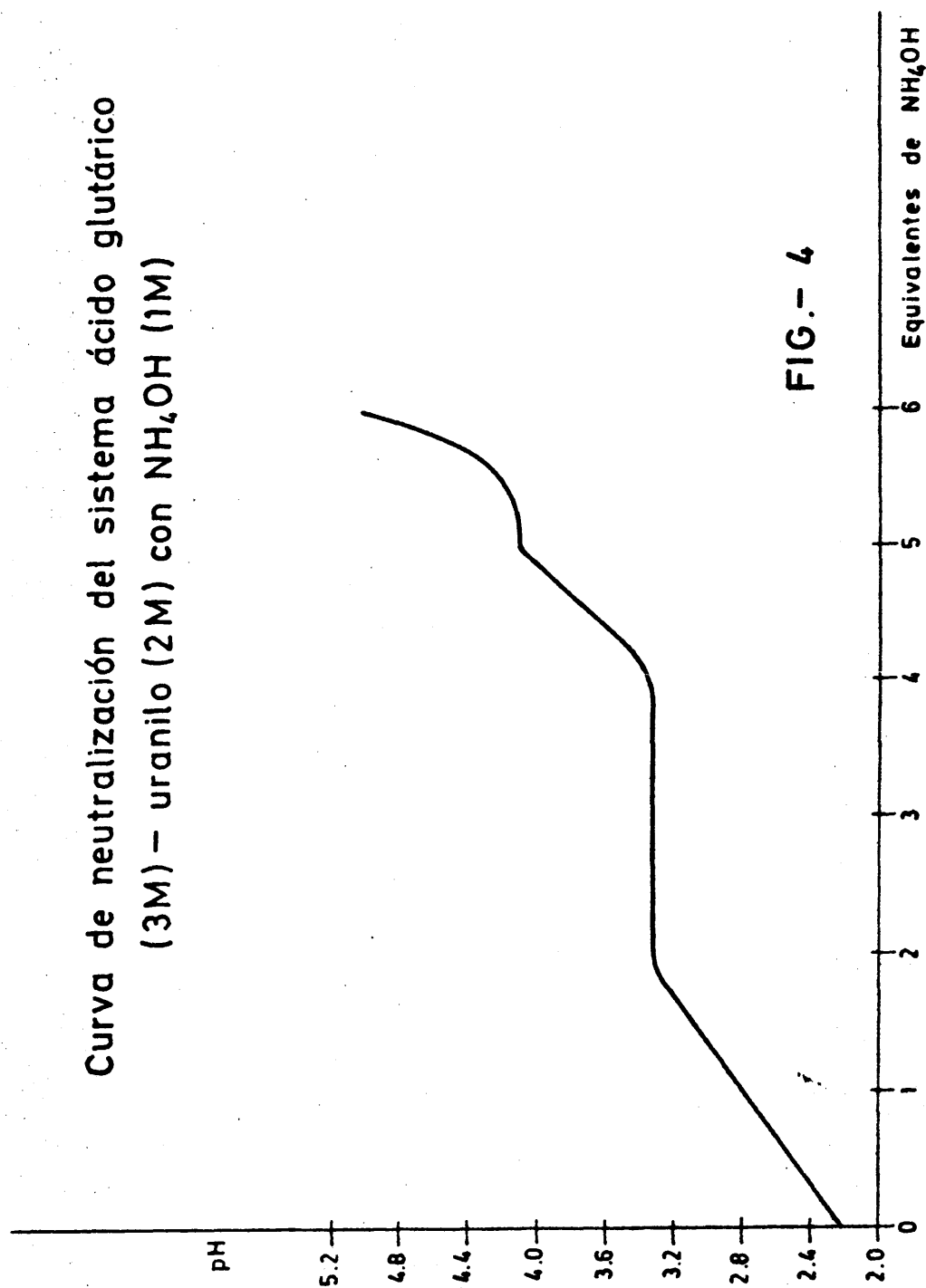
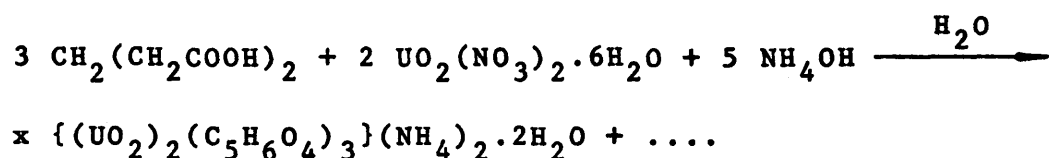


FIG.- 4

primer tramo de la curva potenciométrica, que corresponde aproximadamente a la adición de dos equivalentes de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , representa un incremento lineal hasta pH 3,3. Continuando la adición de hidróxido amónico desde dos a cuatro equivalentes, se registra una estabilización en el pH del sistema y se produce la precipitación de glutarato de uranilo. Finalmente, al agregar un equivalente más de hidróxido amónico aumenta el pH de la disolución hasta el valor 4,1, en que aparece otra inflexión en la curva, y se produce la redisolución parcial del precipitado. Del filtrado correspondiente al sistema ácido glutárico-uranilo-hidróxido amónico constituido en relación molar 3:2:5, se aísla por cristalización un compuesto, identificado como glutarato de uranilo y amonio dihidrato:



El compuesto es soluble en agua, e insoluble en alcohol y en éter.

Del análisis químico de la muestra secada en corriente de aire se deducen los datos siguientes:

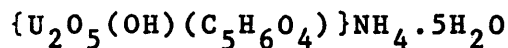
Calculado para  $\{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3\}(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 17,97 |
| hidrógeno | 3,01  |
| uranio    | 47,49 |
| nitrógeno | 2,79  |

Encontrado, %

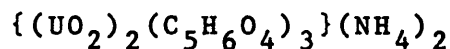
|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 18,20 |
| hidrógeno | 2,90  |
| uranio    | 47,40 |
| nitrógeno | 2,79  |

NOTA: En el sistema ácido glutárico-uranilo-hidróxido amónico, en relación molar 3:2:6, se aísla otra fase sólida de composición definida. Es probable que la síntesis de este compuesto esté relacionada con la polimerización del uranilo, según aparece en la fórmula que se le atribuye:



Cristaliza en el sistema ortorrómbico, siendo sus parámetros cristalográficos  $a = 16,267 (4)$ ,  $b = 13,439 (4)$ ,  $c = 11,935 (3)$ .

### 3.5.11 Glutarato de uranilo y amonio:



Se ha obtenido glutarato de uranilo y amonio anhidro sometiendo el correspondiente compuesto dihidrato a la temperatura de 120 °C.

Resultados del análisis químico:

Calculado para  $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}(NH_4)_2$ , %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 18,64 |
| hidrógeno | 2,71  |
| uranio    | 49,26 |
| nitrógeno | 2,90  |

Encontrado, %

|           |       |
|-----------|-------|
| carbono   | 18,70 |
| hidrógeno | 2,78  |
| uranio    | 49,22 |
| nitrógeno | 2,88  |

T A B L A - I V

SINTESIS ACIDO DICARBOXILICO - OXIDO DE URANIO (VI)

| <u>Fórmula</u>                    | <u>Nombre</u>                    |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)\} \cdot 3H_2O$ | Malonato de uranilo trihidrato   |
| $\{UO_2(C_4H_4O_4)\} \cdot H_2O$  | Succinato de uranilo monohidrato |
| $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}$             | Glutarato de uranilo             |

T A B L A - V

SINTESIS ACIDO DICARBOXILICO - ACETATO DE URANILO

| <u>Fórmula</u>                    | <u>Nombre</u>                  |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)\} \cdot 3H_2O$ | Malonato de uranilo trihidrato |
| $\{UO_2(C_4H_4O_4)\} \cdot 2H_2O$ | Succinato de uranilo dihidrato |
| $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}$             | Glutarato de uranilo           |

T A B L A - V I

SISTEMAS ACIDO MALONICO-URANILO-MOH (M = Li, Na, K, NH<sub>4</sub>)

| <u>RELACION MOLAR</u> | <u>FORMULA</u>                             | <u>NOMBRE</u>                             |
|-----------------------|--|---|
| 2:1:2                 | $\{UO_2(C_3H_2O_4)\} \cdot 3H_2O$          | Malonato de uranilo trihidrato            |
| 2:1:4                 | $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Li_2 \cdot 3H_2O$    | Malonato de uranilo y litio trihidrato    |
|                       | $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Na_2 \cdot 2H_2O$    | Malonato de uranilo y sodio dihidrato     |
|                       | $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}K_2 \cdot H_2O$      | Malonato de uranilo y potasio monohidrato |
|                       | $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}(NH_4)_2 \cdot H_2O$ | Malonato de uranilo y amonio monohidrato  |



T A B L A - VII

SISTEMAS ACIDO SUCCINICO-URANILO-MOH (M = Li, Na, K, NH<sub>4</sub>)

| <u>RELACION MOLAR</u> | <u>FORMULA</u>                              | <u>NOMBRE</u>                             |
|-----------------------|---|---|
| 3:2:4                 | $\{UO_2(C_4H_4O_4)\} \cdot 2H_2O$           | Succinato de uranilo dihidrato            |
| (100 °C)              | $\{UO_2(C_4H_4O_4)\} \cdot 2H_2O$           | Succinato de uranilo monohidrato          |
| 3:2:6                 | $\{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)_3\}Na_2 \cdot 4H_2O$ | Succinato de uranilo y sodio tetrahidrato |
|                       | $\{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)\}K_2$                | Succinato de uranilo y potasio            |

T A B L A - VIII

SISTEMAS ACIDO GLUTARICO-URANILO-MOH (M = Li, Na, K, NH<sub>4</sub>)

| <u>RELACION MOLAR</u> | <u>FORMULA</u>                                     | <u>NOMBRE</u>  |
|-----------------------|--|--|
| 3:2 : 4               | $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}$                              | Glutarato de uranilo   |
| 3:2 : 5               | $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$    | Glutarato de uranilo y amonio dihidrato                        |
| 3:2 : 6               | $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Na_2 \cdot 8H_2O$        | Glutarato de uranilo y sodio octohidrato                       |
|                       | $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}K_2 \cdot 4H_2O$         | Glutarato de uranilo y potasio tetrahidrato                    |
|                       | $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}\{Li(C_5H_7O_4)\} \cdot 4H_2O$ | Glutarato de uranilo-hidrógeno-glutarato de litio tetrahidrato |
| 3:1,5 : 3             | $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Li_2 \cdot 8H_2O$        | Glutarato de uranilo y litio octohidrato                       |

T A B L A - I X

FASES OBTENIDAS EN LOS PROCESOS DE DESHIDRATACION TERMICA

| <u>MALONATOS DE URANILO</u> |  |   |
|-----------------------------|--|---|
| <u>TEMPERATURA, °C</u>      | <u>FORMULA</u>                         | <u>NOMBRE</u>                           |
| 135                         | $\{UO_2(C_3H_2O_4)\} \cdot H_2O$       | Malonato de uranilo mono-hidrato        |
| 280                         | $\{UO_2(C_3H_2O_4)\}$                  | Malonato de uranilo                     |
| 170                         | $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Li_2 \cdot H_2O$ | Malonato de uranilo y litio monohidrato |
| 240                         | $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Li_2$            | Malonato de uranilo y litio             |
| 220                         | $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Na_2$            | Malonato de uranilo y sodio             |
| 210                         | $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}K_2$             | Malonato de uranilo y potasio           |
| 170                         | $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}(NH_4)_2$        | Malonato de uranilo y amonio            |

T A B L A - X

FASES OBTENIDAS EN LOS PROCESOS DE DESHIDRATACION TERMICA

| <u>SUCCINATOS DE URANILO</u> |   |   |
|------------------------------|---|---|
| <u>TEMPERATURA, °C</u>       | <u>FORMULA</u>  | <u>NOMBRE</u>   |
| 140                          | $\{ \text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \} \cdot \text{H}_2\text{O}$                            | Succinato de uranilo mono-<br>hidrato                 |
| 210                          | $\{ \text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \}$   | Succinato de uranilo                                  |
| 90                           | $\alpha - \{ (\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \} \text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\alpha$ -succinato de uranilo y<br>sodio monohidrato |
| 290                          | $\beta - \{ (\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \} \text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | $\beta$ -succinato de uranilo y<br>sodio monohidrato  |

T A B L A - X I

FASES OBTENIDAS EN LOS PROCESOS DE DESHIDRATACION TERMICA

| <u>CLUTARATOS DE URANILO</u> |  |   |
|------------------------------|--|---|
| <u>TEMPERATURA, °C</u>       | <u>FORMULA</u>   | <u>NOMBRE</u>   |
| 120                          | $\alpha - \{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3\}\text{Li}_2$                    | $\alpha$ -glutarato de uranilo y litio                |
| 260                          | $\beta - \{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3\}\text{Li}_2$                     | $\beta$ -glutarato de uranilo y litio                 |
| 110                          | $\{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3\}\text{Na}_2$                             | Glutarato de uranilo y sodio                          |
| 100                          | $\{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3\}\text{K}_2$                              | Glutarato de uranilo y potasio                        |
| 70                           | $\{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3\}(\text{NH}_4)_2$                         | Glutarato de uranilo y amonio                         |
| 90                           | $\{\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)\}\{\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)\}$ | Glutarato de uranilohidrógeno<br>noglutarato de litio |

T A B L A - X I I

DETERMINACION CONJUNTA DE URANIO Y DEL ELEMENTO ALCALINO

| <u>COMPUESTO</u>                                   | <u>CALCINACION, %</u> | <u>RESIDUO</u> | <u>REFERENCIAS</u> |
|--|-----------------------|----------------|--------------------|
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Li_2 \cdot 3H_2O$            | 1000                  | $UO_4Li_2$     | 38, 39             |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Na_2 \cdot 2H_2O$            | 1000                  | $UO_4Na_2$     | 38, 40, 41, 42     |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}K_2 \cdot H_2O$              | 1000                  | $UO_4K_2$      | 43                 |
| $\{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)_3\}Na_2 \cdot 4H_2O$        | 900                   | $U_2O_7Na_2$   | 38, 40, 41, 42     |
| $\{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)_3\}K_2$                     | 900                   | $U_2O_7K_2$    | 38, 43             |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Li_2 \cdot 8H_2O$        | 900                   | $U_2O_7Li_2$   | 39                 |
| $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}\{Li(C_5H_7O_4)\} \cdot 4H_2O$ | 900                   | $U_2O_7Li_2$   | 39                 |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Na_2 \cdot 8H_2O$        | 900                   | $U_2O_7Na_2$   | 38, 40, 41, 42     |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}K_2 \cdot 4H_2O$         | 900                   | $U_2O_7K_2$    | 38, 43             |

T A B L A - XIII

RESUMEN DE LOS RESULTADOS DEL ANALISIS QUIMICO DE LOS MALONATOS DE URANILO

| Compuesto                                   | Calculado, % |      |       |       | Encontrado, % |      |       |       |
|---|--------------|------|-------|-------|---------------|------|-------|-------|
|   | C            | H    | U     | M     | C             | H    | U     | M     |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)\} \cdot 3H_2O$           | 8,45         | 1,88 | 55,86 |       | 8,50          | 1,82 | 55,84 |       |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)\} \cdot H_2O$            | 9,24         | 1,03 | 61,02 |       | 9,20          | 1,06 | 61,00 |       |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)\}$                       | 9,69         | 0,54 | 63,97 |       | 9,72          | 0,60 | 63,93 |       |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\} Li_2 \cdot 3H_2O$    | 13,29        | 1,85 | 43,91 | 2,56  | 13,50         | 1,76 | 43,90 | 2,56  |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\} Li_2 \cdot H_2O$     | 14,24        | 1,19 | 47,04 | 2,74  | 14,18         | 1,26 | 47,12 | 2,74  |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\} Li_2$                | 14,77        | 0,82 | 48,78 | 2,84  | 14,70         | 0,88 | 48,70 | 2,83  |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\} Na_2 \cdot 2H_2O$    | 12,96        | 1,45 | 42,80 | 8,27  | 13,00         | 1,40 | 42,88 | 8,28  |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\} Na_2$                | 13,86        | 0,77 | 45,77 | 8,84  | 13,92         | 0,90 | 45,80 | 8,84  |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\} K_2 \cdot H_2O$      | 12,63        | 1,06 | 41,73 | 13,71 | 12,80         | 1,03 | 41,88 | 13,75 |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\} K_2$                 | 13,04        | 0,73 | 43,10 | 14,16 | 13,20         | 0,80 | 43,16 | 14,18 |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\} (NH_4)_2 \cdot H_2O$ | 13,64        | 2,66 | 45,06 | 5,30  | 13,69         | 2,61 | 45,04 | 5,77  |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\} (NH_4)_2$            | 14,12        | 2,37 | 46,66 | 5,49  | 14,00         | 2,42 | 46,62 | 5,70  |

M = Li, Na, K,  $NH_4$

T A B L A - XIV

RESUMEN DE LOS RESULTADOS DEL ANALISIS QUIMICO DE LOS SUCCINATOS DE URANILO

| Compuesto                                   | Calculado, % |      |       | Encontrado, % |      |       |
|---|--------------|------|-------|---------------|------|-------|
|   | C            | H    | U     | C             | H    | U     |
| $\{UO_2(C_4H_4O_4)\} \cdot 2H_2O$           | 11,38        | 1,91 | 56,39 | 11,50         | 1,88 | 56,30 |
| $\{UO_2(C_4H_4O_4)\} \cdot H_2O$            | 11,89        | 1,49 | 58,90 | 11,85         | 1,41 | 58,90 |
| $\{UO_2(C_4H_4O_4)\}$                       | 12,44        | 1,04 | 61,65 | 12,48         | 1,10 | 61,62 |
| $\{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)_3\}Na_2 \cdot 4H_2O$ | 14,32        | 2,00 | 47,31 | 14,10         | 2,12 | 47,36 |
| $\{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)_3\}Na_2 \cdot H_2O$  | 15,13        | 1,48 | 49,99 | 15,16         | 1,40 | 50,08 |
| $\{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)_3\}K_2$              | 14,91        | 1,25 | 49,26 | 15,02         | 1,36 | 49,22 |

M = Na, K



T A B L A - XV

RESUMEN DE LOS RESULTADOS DEL ANALISIS QUIMICO DE LOS GLUTARATOS DE URANIO

| Compuesto  | Calculado, % |      |       |      | Encontrado, % |      |       |      |
|--|--------------|------|-------|------|---------------|------|-------|------|
|  | C            | H    | U     | M    | C             | H    | U     | M    |
| $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}$                              | 15,07        | 1,51 | 59,48 |      | 15,01         | 1,47 | 59,65 |      |
| $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}\{Li(C_5H_7O_4)\} \cdot 4H_2O$ | 19,68        | 3,47 | 39,01 | 1,13 | 19,71         | 3,36 | 39,02 | 1,14 |
| $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}\{Li(C_5H_7O_4)\}$             | 22,32        | 2,43 | 44,23 | 1,29 | 22,10         | 2,50 | 44,18 | 1,29 |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Li_2 \cdot 8H_2O$        | 16,55        | 3,14 | 43,74 | 1,27 | 16,85         | 3,33 | 43,65 | 1,27 |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Li_2$                    | 19,08        | 1,92 | 50,42 | 1,47 | 18,96         | 2,00 | 50,36 | 1,46 |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Na_2 \cdot 8H_2O$        | 16,08        | 3,05 | 42,49 | 4,10 | 16,30         | 2,90 | 42,50 | 4,10 |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Na_2$                    | 18,45        | 1,86 | 48,76 | 4,71 | 18,20         | 1,80 | 48,85 | 4,72 |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}K_2 \cdot 4H_2O$         | 16,70        | 2,42 | 44,06 | 7,24 | 16,85         | 2,38 | 44,05 | 7,23 |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}K_2$                     | 17,86        | 1,80 | 47,20 | 7,75 | 17,78         | 1,85 | 47,18 | 7,74 |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$    | 17,97        | 3,01 | 47,49 | 2,79 | 18,20         | 2,90 | 47,40 | 2,79 |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}(NH_4)_2$                | 18,64        | 2,71 | 49,26 | 2,90 | 18,70         | 2,78 | 49,22 | 2,88 |

M = Li, Na, K, NH<sub>4</sub>



#### **IV. ANALISIS TERMICO Y DIFRACCION DE RAYOS X**



#### IV. ANÁLISIS TÉRMICO Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La asociación de las técnicas del análisis térmico diferencial, ATD, y termogravimétrico, TG, con la de difracción de Rayos X, ha proporcionado amplia información, de significativa importancia para establecer la naturaleza y propiedades de los compuestos estudiados en la presente memoria.

##### 4.1 Análisis térmico

Todos los compuestos sintetizados (Tablas VI, VII y VIII), se presentan hidratados, a excepción del succinato de uranilo y potasio y del glutarato de uranilo.

El primer efecto que se produce en el tratamiento térmico de los compuestos hidratados es, como era de esperar, la eliminación de las moléculas de agua. Se observa que la deshidratación de unos compuestos se realiza en una sola fase, mientras que la de otros procede en fases sucesivas, a temperaturas progresivas, datos que serán discutidos al tratar de establecer mediante qué tipos de enlace participan las moléculas de agua en la constitución de los complejos. A temperatura más elevada se produce la combustión de los ligandos de naturaleza orgánica, con transformación final de los compuestos en residuos de calcinación, que han sido perfectamente identificados.

También se ha logrado identificar algunas de las fases intermedias que se producen durante los procesos de formación de dichos residuos.

##### 4.2 Difracción de rayos X.

Los diagramas de difracción de rayos X, obtenidos por el método de polvo microcristalino, han constituido un valioso instrumento de identificación; para caracterizar los compuestos, verificar la reproducibilidad de los métodos de

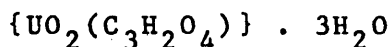
síntesis, detectar los cambios de fase cristalina y reconocer los productos constituyentes de las fases intermedias de los procesos de descomposición térmica y los residuos finales de las calcinaciones.

Se han tabulado los valores de los espaciados interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X de todos los compuestos estudiados, y para todos aquellos en que ha sido posible, empleando el método de polvo, se han calculado los parámetros cristalográficos de las correspondientes celdillas mediante el método analítico de Ito (45, 46).

Los valores de los parámetros cristalográficos han sido refinados por el método de mínimos cuadrados, utilizando un programa de cálculo (47).

#### 4.3 Derivados complejos de uranilo con ácido malónico.

##### 4.3.1 Malonato de uranilo trihidrato:



Cristaliza en el sistema ortorrómbico. En la Tabla XVI se han registrado los parámetros cristalográficos de la celdilla unidad, los valores de los espaciados interplanares, las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X y los índices de Miller.

El proceso de descomposición térmica del malonato de uranilo trihidrato está representado en el termograma diferencial (Fig. 5) por tres efectos endotérmicos y dos exotérmicos. Al primer efecto endotérmico, entre 100 y 135 °C, corresponde en la curva termogravimétrica una deflexión que representa una pérdida de peso del 8,44 por ciento, equivalente a 35,96 g mol<sup>-1</sup>. Se atribuye dicho efecto térmico a la eliminación de dos moléculas de

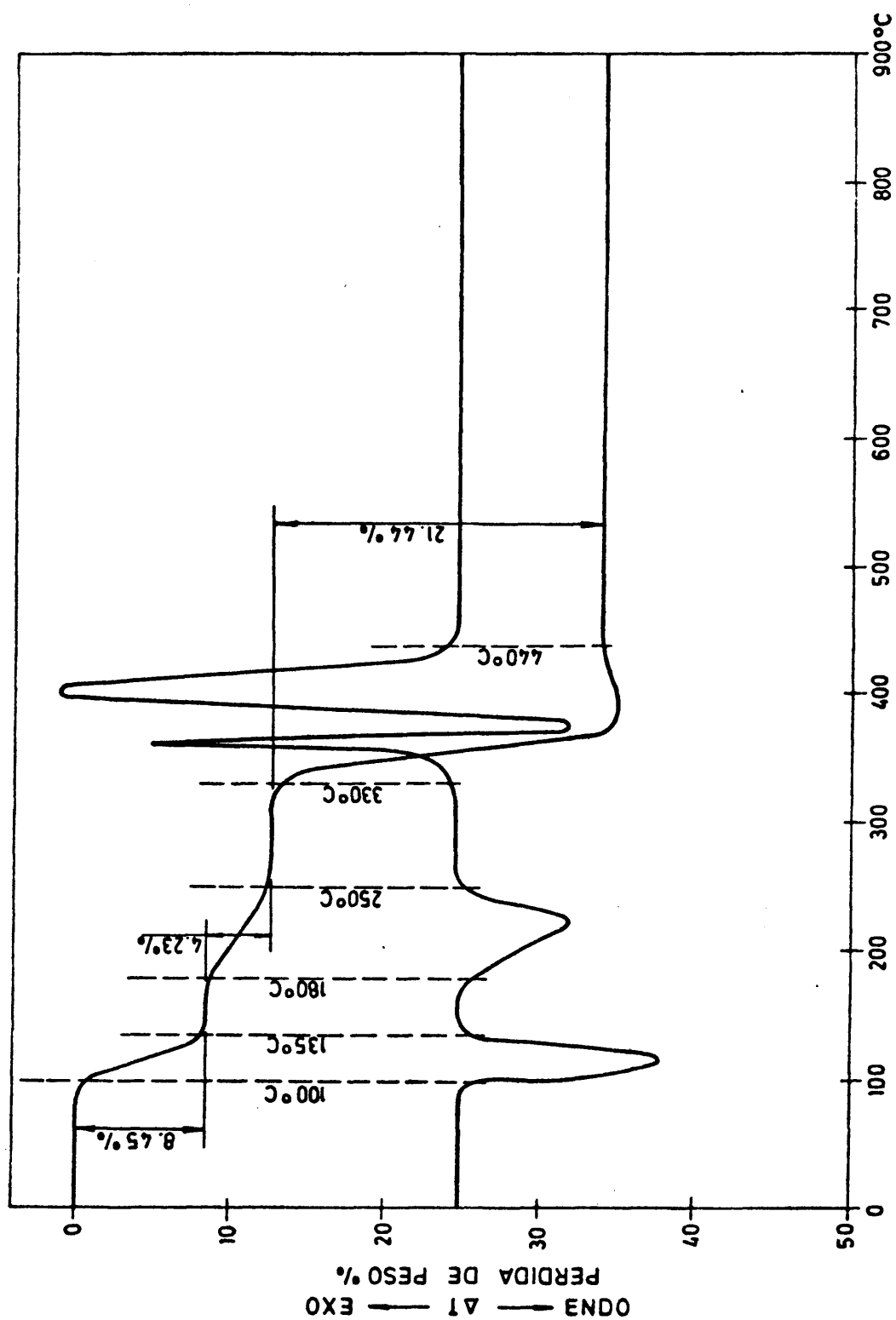


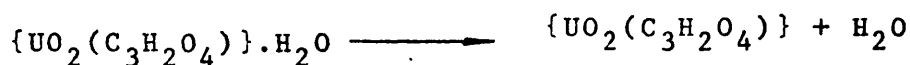
FIG.-5 Curvas de ATD y TG de  $[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

agua del compuesto trihidrato, confirmándose mediante análisis químico que la composición elemental del residuo es la propia del malonato de uranilo monohidrato (sec. 3.3.2):



El malonato de uranilo monohidrato,  $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)\} \cdot \text{H}_2\text{O}$  cristaliza en el sistema ortorrómbico, siendo los valores de los parámetros cristalográficos idénticos a los del compuesto trihidrato. En la Tabla XVII aparecen los valores de los espaciados interplanares, las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X y los índices de Miller. Comparando las Tablas XVI y XVII, se observa la posibilidad de distinguir mediante difracción de rayos X ambos compuestos, trihidrato y monohidrato, ya que difieren algunas de las reflexiones que se hacen presentes en los correspondientes diagramas.

Entre 180 y 250 °C se produce el segundo efecto endotérmico y una pérdida de peso del 4,43 por ciento. Representan la eliminación de la molécula de agua del malonato de uranilo monohidrato, y los resultados del análisis químico del residuo corresponden a los de la fase anhidra (sec. 3.3.3):



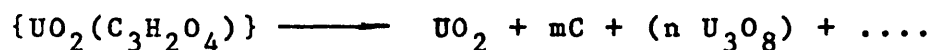
El malonato de uranilo,  $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)\}$ , cristaliza en el sistema hexagonal. En la Tabla XVIII se dan los parámetros cristalográficos de la celdilla, los valores de los espaciados interplanares, las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X y los índices de Miller.

En el intervalo de temperatura 330-440 °C se suceden tres efectos térmicos en la curva de ATD. A 330 °C se inicia la combustión del compuesto, representada por un efecto exotérmico, que es interrumpido bruscamente por un efecto endotérmico, indi



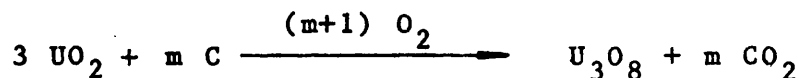
cativo de la reducción de uranio (VI) a  $\text{UO}_2$ . Finalmente, entre 380-440 °C, aparece un efecto exotérmico, al producirse la oxidación del  $\text{UO}_2$  a  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

En efecto, se ha comprobado la existencia de una fase intermedia de la termolisis, constituida por  $\text{UO}_2$ , identificable mediante difracción de rayos X (49,50), carbón y cantidades variables de  $\text{U}_3\text{O}_8$ :



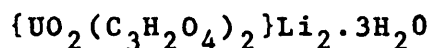
La pérdida de peso calculada para la reacción precedente, en el supuesto de que el residuo esté constituido exclusivamente por  $\text{UO}_2$ , es del 23,95 por ciento; mientras que la pérdida de peso medida en la curva termogravimétrica en el intervalo de temperatura 330-380 °C, representa un 22,56 por ciento.

La reacción final viene representada por la ecuación:



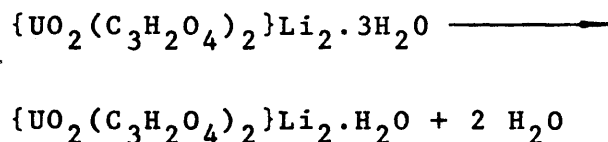
El cálculo teórico de la ganancia de peso por oxidación se ha evaluado prescindiendo de la presencia de la cantidad indeterminada de carbón, resultando ser del 2,51 por ciento. La ganancia de peso medida en el termograma gravimétrico, en el intervalo de temperatura 380-440, °C, representa solamente 1,20 por ciento, como podía esperarse supuesta la presencia de carbón y de la cantidad incontrolable de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , presente en la primera fase. El  $\text{U}_3\text{O}_8$  ha sido identificado mediante su diagrama de difracción de rayos X (48).

#### 4.3.2 Malonato de uranilo y litio trihidrato:



Cristaliza en el sistema ortorrómbico. En la Tabla XX se han registrado los parámetros cristalográficos calculados para la celdilla unidad, los índices de Miller, los espaciados interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X.

El comienzo del proceso de descomposición térmica del amlonato de uranilo y litio trihidrato viene representado en la curva de ATD (Fig. 6) por un efecto endotérmico, entre 90 y 170 °C. Simultáneamente se produce una pérdida de peso del 6,60 por ciento, equivalente a 35,77 g mol<sup>-1</sup>. Se atribuye este efecto térmico a la eliminación de dos moléculas de agua:



Entre 170 y 185 °C aparece un pequeño pico endotérmico. Como la curva termogravimétrica presenta en dicho intervalo de temperatura un tramo horizontal y los parámetros cristalográficos del malonato de uranilo y litio monohidrato (Tabla XXI) son distintos de los calculados para el compuesto trihidrato (Tabla XX), suponemos que este hombro endotérmico representa el cambio de fase cristalina.

El malonato de uranilo y litio monohidrato,  $\{ \text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4) \} \text{Li}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , cristaliza en el sistema ortorrómbico. En la Tabla XXI se dan los parámetros cristalográficos, los índices de Miller, los espaciados interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X.

Entre 185 y 240 °C aparece otro efecto endotérmico y se produce una pérdida de peso de 3,30 por ciento, equivalente a la eliminación de la molécula de agua que quedaba en el compuesto:

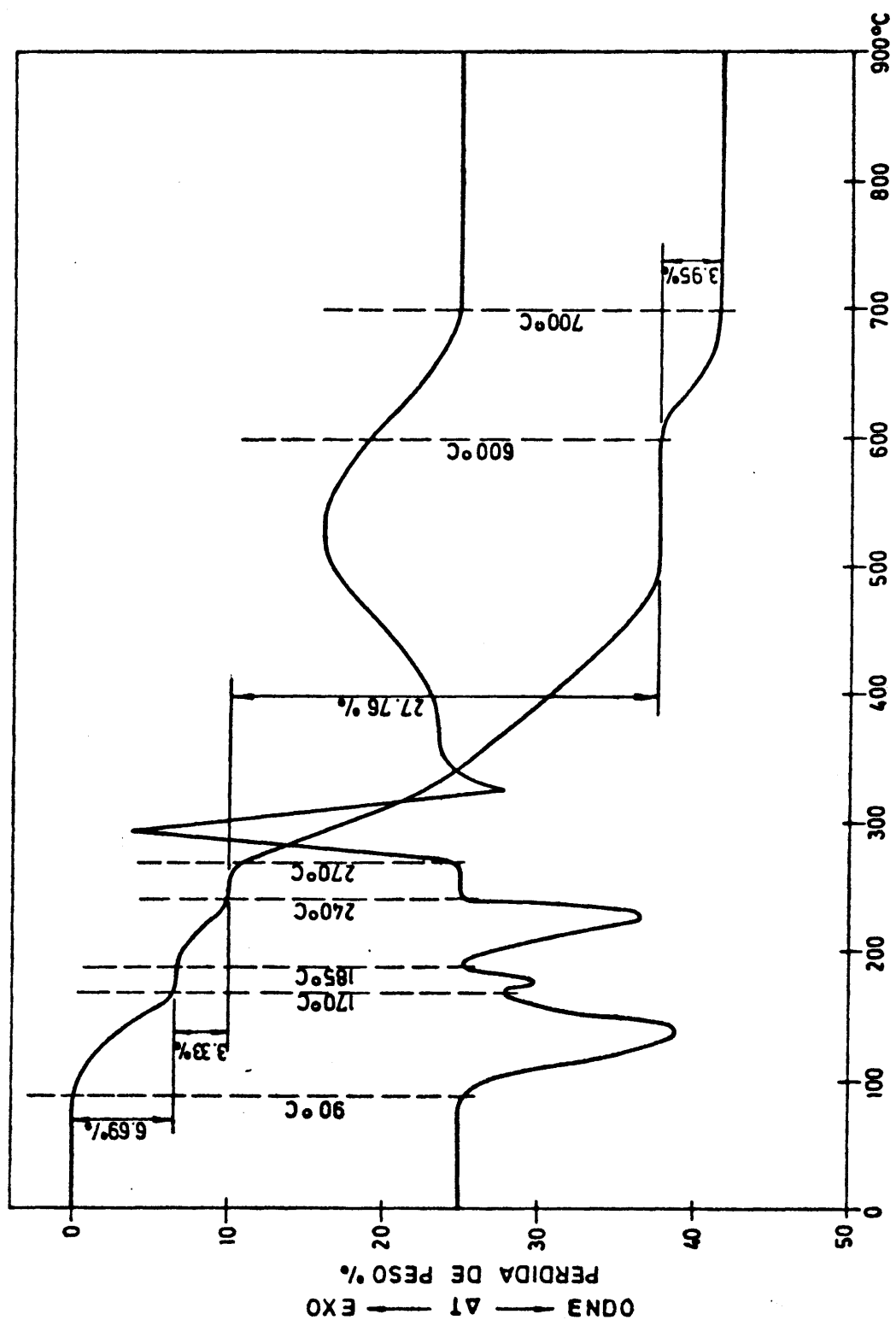
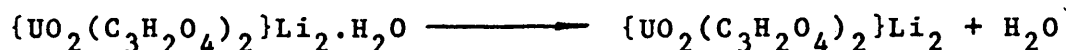


FIG.-6 Curvas de ATD y TG de  $[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

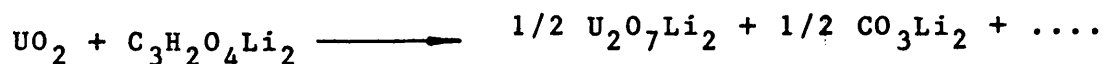


El producto anhidro,  $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2\}\text{Li}_2$ , se presenta en estado amorfo, según se deduce de la carencia de líneas de difracción en el diagrama de rayos X.

El termograma gravimétrico presenta, a continuación, tres deflexiones claramente definidas. Entre 270 y 340 °C se produce una pérdida de peso del 18,21 por ciento. El diagrama de difracción de rayos X manifiesta la existencia de  $\text{UO}_2$  (49 y 50) en el residuo de esta fase del proceso de descomposición térmica. Comparando ambos datos, se atribuye el efecto exotérmico, entre 270-295 °C, al comienzo de la combustión del compuesto y el efecto endotérmico, entre 295-340 °C, a la reducción de uranio (VI) a  $\text{UO}_2$ , que forma parte del residuo de esta fase de la termolisis, juntamente con malonato de litio. La presencia de malonato de litio no ha sido comprobada; se admite por la posible analogía existente con el proceso de descomposición térmica descrito para el oxalato de uranio y litio (51), y porque justifica la conformidad observadas entre el valor experimental, 18,21 por ciento, y el calculado, 18.82 por ciento, para la pérdida de peso que se produce en la reacción siguiente:



Entre 340 y 700 °C se extiende un amplio efecto exotérmico, o una sucesión de efectos exotérmicos. La deflexión de la curva TG, entre 340-480 °C, representa una pérdida de peso del 8,73 por ciento, habiéndose calculado un 8,94 por ciento para la pérdida de peso que se produciría en la formación de diuranato de litio y carbonato de litio a partir de  $\text{UO}_2$  y malonato de litio:



El diuranato de litio ha sido identificado mediante difracción de rayos X (39). El carbonato de litio, cuya proporción en el peso de la muestra es del 10,93 por ciento, no

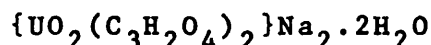
manifiesta líneas de difracción en el diagrama de rayos X, habiendo sido identificado mediante análisis químico.

Finalmente, en el intervalo de temperatura 600-700 °C, se produce una disminución de peso del 4,24 por ciento, siendo 3,95 el valor calculado para la pérdida de peso en el proceso siguiente:



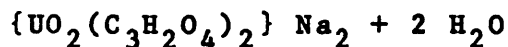
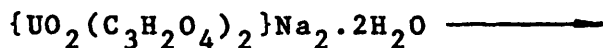
El uranato de litio ha sido identificado por difracción de rayos X (38, 39) y análisis químico.

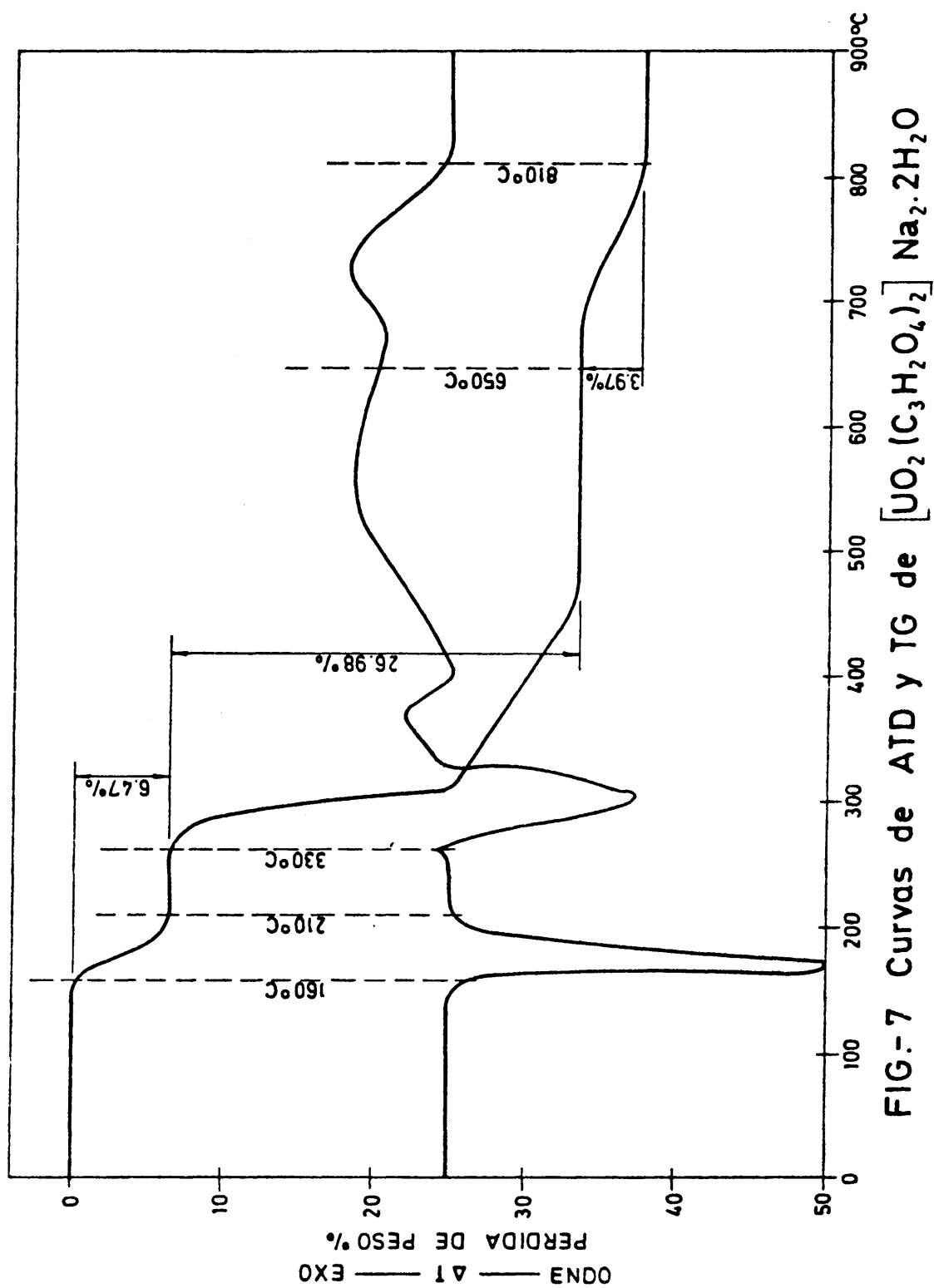
#### 4.3.3 Malonato de uranilo y sodio dihidrato:



Cristaliza en el sistema ortorrómbico. En la Tabla XXIII se dan los parámetros cristalográficos de la celdilla, los valores de los espaciados interplanares, las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X y los índices de Miller asignados a las mismas.

El malonato de uranilo y sodio dihidrato es estable hasta la temperatura de 160 °C. El comienzo de la descomposición térmica aparece indicado en el termograma diferencial (Fig. 7) por un efecto endotérmico, entre 160 y 210 °C, al que corresponde en la curva termogravimétrica una pérdida de peso del 6,45 por ciento, que equivale a 35,86 g mol<sup>-1</sup> y representa la eliminación de las dos moléculas de agua del compuesto. Los resultados del análisis químico del residuo de esta fase del proceso de descomposición térmica corresponden a los de malonato y sodio anhidro (sec. 3.3.8):

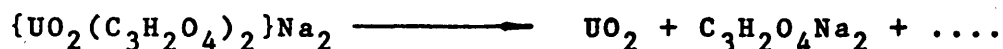




El malonato de uranilo y sodio,  $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Na_2$ , cristaliza también en el sistema ortorrómbico, siendo sus parámetros cristalográficos ligeramente diferentes de los del compuesto dihidrato, como puede comprobarse en la Tabla XXIV, donde aparecen consignados también los valores de los espacia dos interplanares, las intensidades relativas de las líneas de difracción y los índices de Miller asignados al compuesto anhidro.

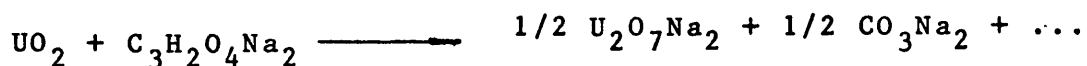
En la curva del análisis térmico diferencial se ini cia, a continuación, un efecto exotérmico, a 260 °C que es interrumpido inmediatamente por la presencia de un efecto endotérmico, entre 262 y 330 °C, siguiendo el termograma en un pro longado efecto exotérmico, o sucesión de efectos exotérmicos, que termina por los 810 °C.

Es muy probable que la termolisis del malonato de uranilo y sodio anhidro comience con la descomposición del com plejo en malonato de uranilo y malonato sódico, siguiendo un mecanismo semejante al descrito por Shchelokov y Belomestnykh (51) para la descomposición térmica de los derivados alcalinos anhidros del oxalato de uranilo. Seguidamente se inicia la combustión del malonato de uranilo y la reducción del uranio (VI) a  $UO_2$ . Las reacciones producidas en el intervalo de temperatura 260-330 °C, se resumen en la ecuación siguiente:



El  $UO_2$  ha sido identificado mediante su diagrama de difracción de rayos X (49-50). La presencia de malonato de so dio no ha sido confirmada; se admite por la posible analogía con el proceso de descomposición térmica del oxalato de uranilo y sodio y porque se justifica el balance gravimétrico de la reac ción: pérdida de peso calculada, 18,35 por ciento; encontrada, 17,65 por ciento.

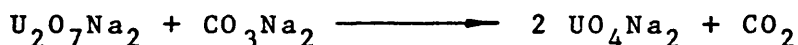
Entre 330 y 470 °C se produce la formación de diura nato de sodio y carbonato sódico:



El diuranato sódico ha sido identificado por su diagrama de difracción de rayos X (38,40,41,42). El carbonato sódico, cuya proporción en el residuo se estima en un 14,32 por ciento, no presenta líneas de difracción en el diagrama de rayos X, habiendo sido caracterizado mediante análisis químico.

El valor calculado para la pérdida de peso en esta fase del proceso es del 8,63 por ciento, mientras que la de flexión observada en termograma gravimétrico representa una pérdida de peso del 8,21 por ciento.

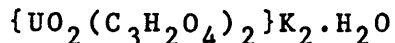
Entre 650 y 810 °C se produce la reacción entre el diuranato sódico y carbonato sódico, dando uranato sódico como producto final de la termolisis:



Este tipo de reacción había sido observado por Bachelet y colbs. al estudiar la descomposición térmica del carbonato de uranilo y sodio (40).

El uranato de sodio ha sido identificado mediante su diagrama de difracción de rayos X (38,40,41,42) y análisis químico. La eliminación de  $\text{CO}_2$  en la reacción supone una pérdida teórica de peso del 3,97 por ciento, representando un 3,90 por ciento el valor experimental medido en la curva TG.

#### 4.3.4 Malonato de uranilo y potasio monohidrato:

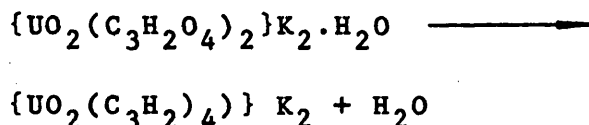


Cristaliza en el sistema ortorrómbico. En la Tabla XXVI aparecen registrados los parámetros de la celdilla unidad, los valores de los espaciados interplanares, las intensidades



relativas de las líneas de difracción de rayos X y los índices de Miller.

Un efecto endotérmico, entre 120 y 210 °C, en la curva del ATD marca el comienzo del proceso de descomposición térmica del malonato de uranilo y potasio monohidrato. (Fig.8). La deflexión de la curva TG en el mencionado intervalo de temperatura representa una pérdida de peso del 3,13 por ciento, equivalente a 17,96 g mol<sup>-1</sup>. Se interpreta que en esta primera fase de la termolisis se ha producido la eliminación de una molécula de agua, afirmación que resulta confirmada por el análisis químico del residuo, al comprobar que la composición elemental es la propia del compuesto anhidro (3.3.10):



El malonato de uranilo y potasio,  $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}K_2$ , cristaliza en el sistema ortorrómbico, sin que la eliminación de la molécula de agua del hidrato haya supuesto variación alguna en el valor de los parámetros cristalográficos (Tabla XXVI).

A 250 °C se insinúa un efecto exotérmico, cuyo desarrollo es bruscamente interrumpido por la presencia de un efecto endotérmico entre 252 y 320 °C. Se asigna el efecto exotérmico al comienzo de la combustión del compuesto, atribuyendo el efecto endotérmico a la reducción de uranio (VI) a  $UO_2$ :



La presencia de  $UO_2$  ha sido comprobada mediante el diagrama de difracción de rayos X de la muestra (49,50). La formación de malonato potásico no ha sido confirmada, admitiéndola por la probable analogía entre la termolisis del malonato de uranilo y potasio y la descrita (51) para el oxalato de ura-

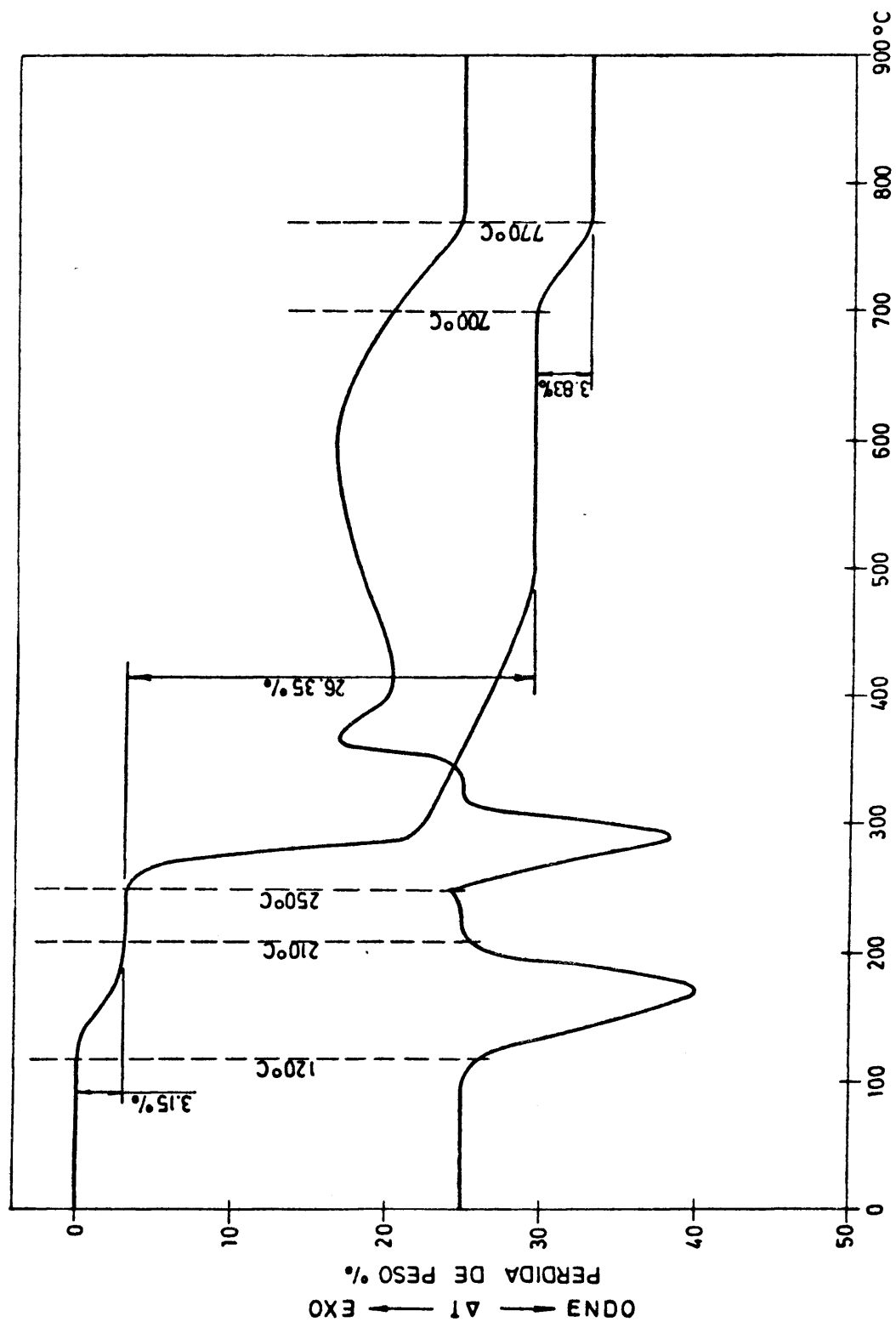


FIG.-8 Curvas de ATD y TG de  $[UO_2(C_3H_2O_4)_2] \cdot K_2 \cdot H_2O$

nilo y potasio y porque, además, justifica el balance de la reacción, para la que se ha calculado una pérdida de peso del 17,90 por ciento, siendo del 18,40 por ciento el valor deducido de la medida de la curva termogravimétrica.

El siguiente efecto exotérmico, entre 320 y 490 °C se atribuye a la formación de diuranato potásico y carbonato potásico:



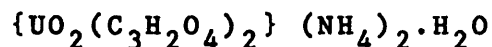
El diuranato potásico se identifica por su diagrama de difracción de rayos X (38,43), reconociendo la presencia de carbonato potásico mediante el análisis químico de la muestra. La pérdida de peso calculada para esta fase de la termolisis es del 8,45 por ciento, siendo del 8,77 por ciento el valor encontrado en la curva TG.

Finalmente, se produce la reacción exotérmica entre el diuranato potásico y carbonato potásico para dar uranato potásico:



La reacción supone una pérdida teórica de peso del 3,83 por ciento, siendo 4,27 por ciento el valor encontrado. El uranato potásico, término estable de la termolisis del malonato de uranilo y potasio, ha sido identificado mediante su diagrama de difracción de rayos X (43).

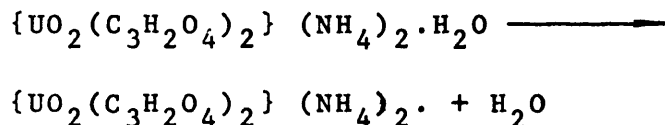
#### 4.3.5 Malonato de uranilo y amonio monohidrato



Cristaliza en el sistema tetragonal. En la Tabla XXVIII se han registrado los parámetros cristalográficos, los valores de los espaciados interplanares, las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X y los índices de

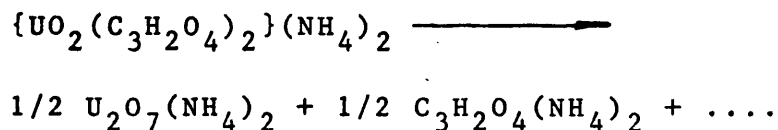
Miller.

El proceso de descomposición térmica del malonato de uranilo y amonio monohidrato aparece representado en la curva de ATD por tres efectos endotérmicos y uno exotérmico (Fig. 9). Al primer efecto endotérmico, entre 100 y 170 °C, corresponde en el termograma gravimétrico una deflexión representativa de una pérdida de peso de 3,38 por ciento, equivalente a 17,85 g mol<sup>-1</sup>. Los resultados del análisis químico (sec. 3.3.12), concuerdan con los valores calculados para la composición centesimal del compuesto anhidro, lo que permite afirmar que se ha producido la eliminación de una molécula de agua:



En la Tabla XXIX se dan los valores de los espacios interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X del malonato de uranilo y amonio,  $\{ \text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2 \} (\text{NH}_4)_2$ .

El segundo efecto endotérmico aparece entre 210 y 290 °C. La interpretación más probable del diagrama de rayos X del residuo de esta fase de la termolisis, es que las líneas de difracción corresponden a una mezcla de diuranato amónico (52) y malonato amónico, que se habrían formado según la reacción siguiente:



Se calcula que en esta reacción se produce una pérdida de peso del 24,43 por ciento, mientras que de la lectura del termograma, en el intervalo 210-290 °C, se deduce una pérdida de peso del 25,30 por ciento.

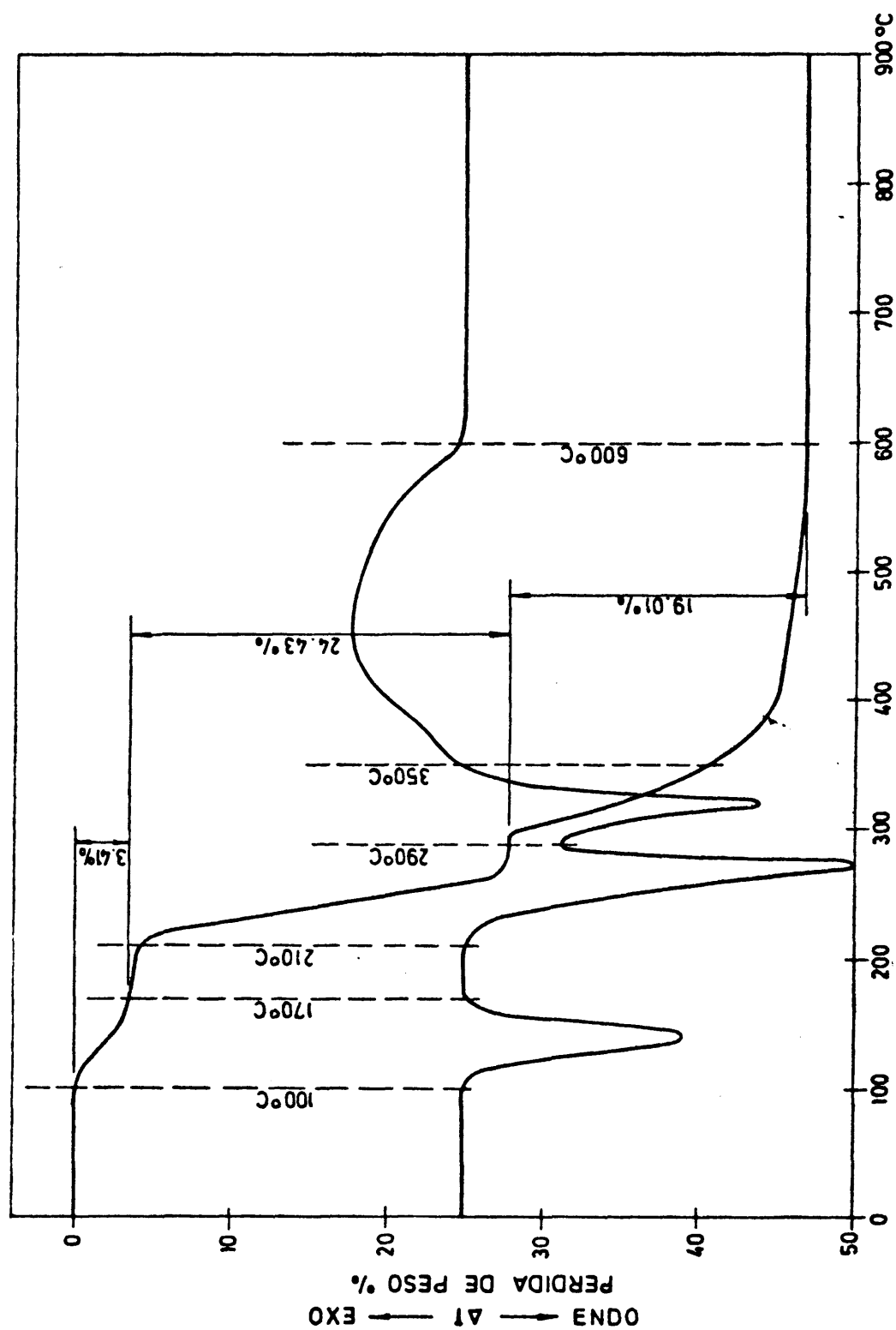
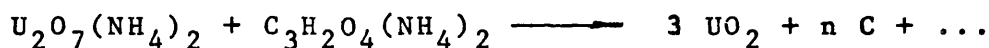


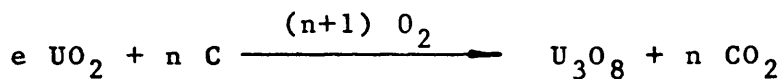
FIG.-9 Curvas de ATD y TG de  $[\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Dado que ni en la bibliografía ni en los catálogos comerciales se encuentran referencias del malonato amónico, ha sido necesario sintetizarlo y estudiar su comportamiento térmico. En la Tabla LXXIV se han registrado los valores de los espaciados interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X, para su identificación.

El tercer efecto endotérmico, entre 290-350 °C, representa la reducción de uranio (VI) a  $\text{UO}_2$ , que ha sido identificado mediante su diagrama de difracción de rayos X (49 y 50):



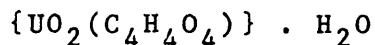
Finalmente, el amplio efecto exotérmico, que aparece entre 350 y 600 °C, representa la oxidación de  $\text{UO}_2$  a  $\text{U}_3\text{O}_8$  y la combustión del residuo de carbón:



El  $\text{U}_3\text{O}_8$  se identifica mediante difracción de rayos X (48). La curva termogravimétrica presenta, en el intervalo de temperatura 290-600 °C, una deflexión representativa de una pérdida de peso del 17,96 por ciento, siendo el valor calculado para la suma de las pérdidas de peso correspondientes a las dos últimas reacciones arriba indicadas del 19,01 por ciento.

#### 4.4 Derivados complejos de uranilo con ácido succínico.

##### 4.4.1 Succinato de uranilo monohidrato:

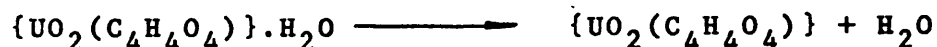


En la Tabla XXXI se dan los valores de los espaciados interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X.

No ha sido posible determinar el valor de los pará-

metros cristalográficos del succinato de uranilo monohidrato aplicando el método analítico de Ito (45), de donde se deduce que ha de pertenecer a un sistema de baja simetría.

El succinato de uranilo monohidrato es térmicamente estable hasta 240 °C. El análisis térmico diferencial presenta un efecto endotérmico entre 240 y 285 °C (Fig. 10), al que corresponde en la curva TG una pérdida de peso del 4,43 por ciento, equivalente a 17,93 g mol<sup>-1</sup>. Se atribuye dicho efecto térmico a la eliminación de una molécula de agua, coincidiendo los datos del análisis químico del residuo con los valores calculados para el compuesto anhidro (Sec. 3.4.3):

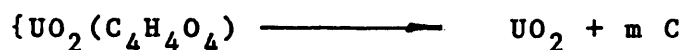


El succinato de uranilo,  $\{\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\}$ , es amorfo, según muestran los diagramas de difracción de rayos X.

La termolisis continúa con una sucesión de tres efectos térmicos, en el intervalo de temperatura 360-750 °C, dando como residuo estable  $\text{U}_3\text{O}_8$ , identificable mediante su diagrama de difracción de rayos X (48). El termograma gravimétrico registra en el mencionado intervalo de temperatura una pérdida de peso del 25,98 por ciento, siendo 26,09 por ciento el valor calculado.

Habiendo sido comprobada la existencia de  $\text{UO}_2$  como fase intermedia de la formación de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , a partir del uranio (VI) de la muestra, se atribuye el efecto exotérmico, entre 400 y 750 °C, a la combustión del resto indeterminado de carbón y oxidación de  $\text{UO}_2$  a  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

En la curva termogravimétrica se mide, entre 360 y 400 °C, una pérdida de peso del 20,57 por ciento, correspondiente a la descomposición del succinato de uranilo, con formación de  $\text{UO}_2$  y carbón: como residuos



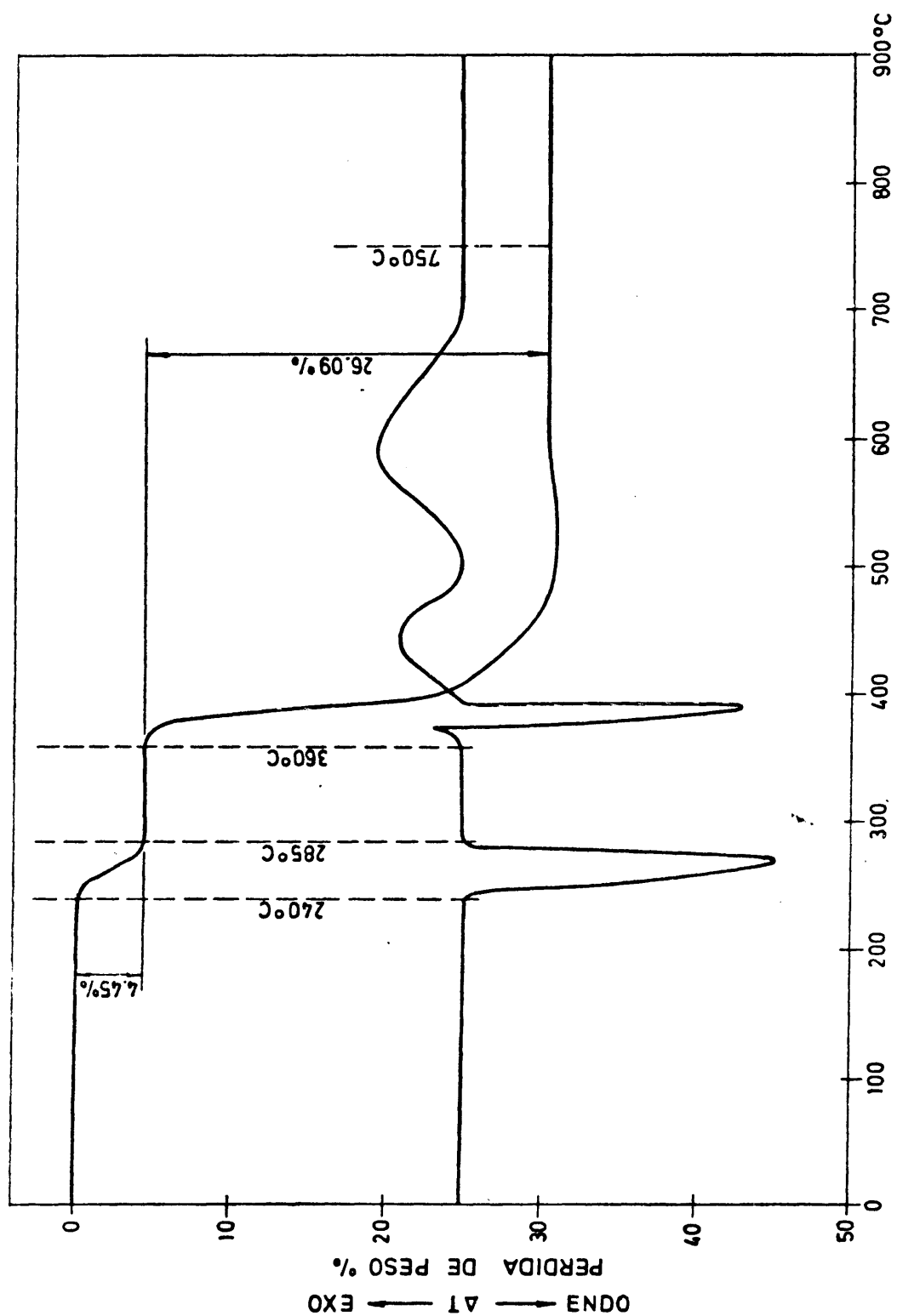


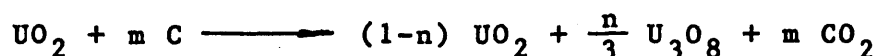
FIG.-10 Curvas de ATD y TG de  $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$



El valor de la pérdida teórica de peso de la reacción, 28,73 por ciento, se ha calculado prescindiendo de la cantidad indeterminada de carbón.

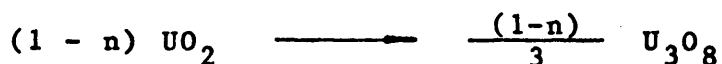
El  $\text{UO}_2$  ha sido identificado mediante el diagrama de difracción de rayos X (49,50).

Entre 400 y 550 °C se produce la combustión del carbón y oxidación de parte del  $\text{UO}_2$  a  $\text{U}_3\text{O}_8$ :



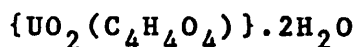
El diagrama de rayos X muestra las líneas de difracción del  $\text{UO}_2$  y  $\text{U}_3\text{O}_8$ . El balance gravimétrico depende de las condiciones experimentales, y justifica las diferencias observadas entre los valores calculados y encontrados para los cambios de peso de las reacciones precedente y siguiente.

Entre 550 y 750 °C se observa en la curva TG una ganancia de peso del 0,92 por ciento, representativa de la oxidación de  $\text{UO}_2$  a  $\text{U}_3\text{O}_8$ :



Para  $n = 0$ , el valor del aumento de peso sería del 2,64 por ciento.

#### 4.4.2 Succinato de uranilo dihidrato:

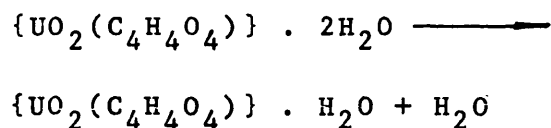


En la Tabla XXXIII se han recogido los valores de los espaciados interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X.

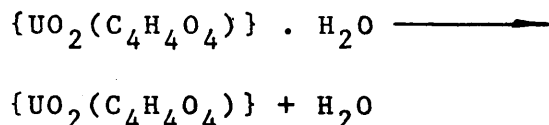
No ha sido posible determinar los parámetros cris

talográficos del succinato de uranilo dihidrato mediante la aplicación del método analítico de Ito (45).

El comienzo de la descomposición térmica del compuesto aparece reflejado en el ATD por un efecto endotérmico, entre 140 y 180 °C, seguido de un pequeño hombro endotérmico entre 180 y 190 °C (Fig. 11). La curva termogravimétrica presenta, entre 140 y 180 °C, una deflexión que supone una pérdida de peso del 4,25 por ciento, equivalente a 17,94 g mol<sup>-1</sup>. El diagrama de difracción de rayos X obtenido sobre el residuo de esta fase de la termolisis es idéntico al que se había obtenido sobre muestras de succinato de uranilo monohidrato (Tabla XXXI). Por tanto, se atribuye el primer efecto endotérmico a la eliminación de una molécula de agua del succinato de uranilo dihidrato y se asigna el segundo efecto térmico al cambio de fase cristalina producido:



Entre 210-270 °C se observa otro efecto endotérmico y se produce una pérdida de peso del 4,26 por ciento, por eliminación de otra molécula de agua:



El succinato de uranilo,  $\{\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\}$ , es amorfo, como se dijo (sec. 4.4.1), y su descomposición térmica sigue en estas muestras un proceso idéntico al descrito (sec. 4.4.1), a excepción de los valores de los cambios de peso, cuyas expresiones en tanto por ciento están referidas, en uno y otro caso, a distintos compuestos de partida.

En efecto, entre 360 y 400 °C se da una pérdida de peso del 20,49 por ciento, al iniciarse la combustión del com

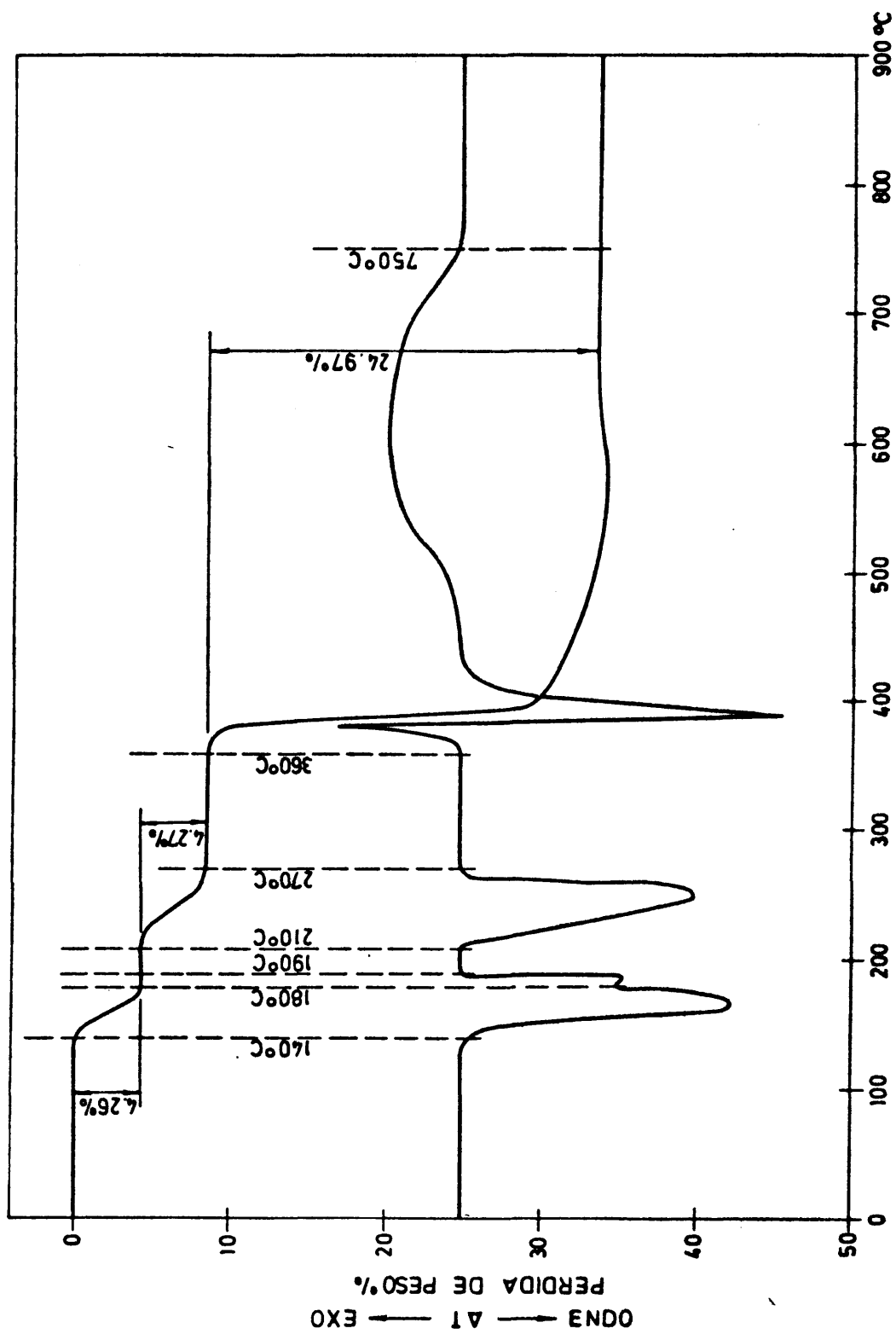
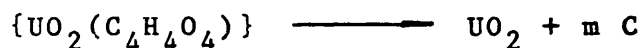


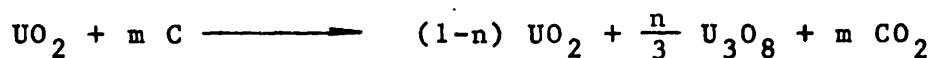
FIG.-11 Curvas de ATD y TG de  $[\text{UO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

puesto y producirse la reducción del uranio (VI) a  $\text{UO}_2$ :



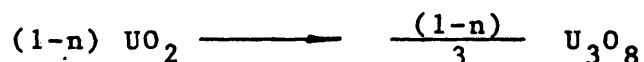
El valor calculado para la pérdida de peso, prescindiendo de la presencia de la cantidad indeterminada de carbón, es del 27,50 por ciento.

Entre 400 y 550 °C se produce la combustión del carbón y oxidación de parte del  $\text{UO}_2$  a  $\text{U}_3\text{O}_8$ :



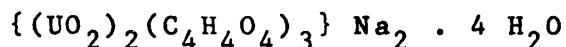
El valor de la pérdida de peso medido en el termograma, aunque varíe con las condiciones experimentales, justifica el balance total del proceso de descomposición térmica.

Entre 550 y 750 °C se produce la oxidación de todo el  $\text{UO}_2$  a  $\text{U}_3\text{O}_8$ , registrándose en la curva termogravimétrica una ganancia de peso del 0,80 por ciento:



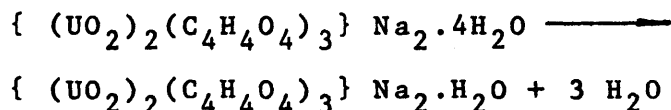
Para  $n = 0$ , el valor calculado para la ganancia de peso es del 2,53 por ciento.

#### 4.4.3 Succinato de uranilo y sodio tetrahidrato:

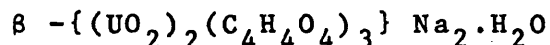


Cristaliza en el sistema ortorrómbico. En la Tabla XXXV se registran los valores calculados para los parámetros cristalográficos, los espaciados interplanares, las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X y los índices de Miller.

El proceso de descomposición térmica del succinato de uranilo y sodio tetrahidrato comienza presentando en la curva de ATD un efecto endotérmico, que se produce entre 90 y 190 °C (Fig. 12). El termograma gravimétrico registra en el mencionado intervalo de temperatura una pérdida de peso del 5,65 por ciento, cantidad ligeramente superior al 5,37 por ciento, que es el valor calculado para la pérdida de peso producida en la eliminación de tres moléculas de agua del compuesto:



El producto obtenido, que denominaremos  $\alpha$ - $\{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3\} \text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , es una fase amorfa del succinato de uranilo y sodio monohidrato, según se deduce de los diagramas de difracción de rayos X. Entre 290 y 305 °C aparece un agudo efecto exotérmico, al producirse un cambio irreversible de fase cristalina. En la Tabla XXXVI se dan los valores de los espaciados interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X del  $\beta$ -succinato de uranilo y sodio monohidrato,



A 345 °C se inicia un efecto exotérmico, cuyo desarrollo es interrumpido bruscamente por la presencia de un pronunciado efecto endotérmico que parece entre 360 y 400 °C. El termograma presenta seguidamente una sucesión de efectos térmicos o, tal vez, un amplio efecto exotérmico que termina por los 765 °C, con producción de diuranato sódico como residuo estable de la termólisis. La deflexión de la curva TG totaliza en el intervalo de temperatura 345-765 °C una pérdida de peso del 31,55 por ciento, siendo del 31,62 por ciento el valor calculado.

Se ha comprobado la existencia de una fase interme

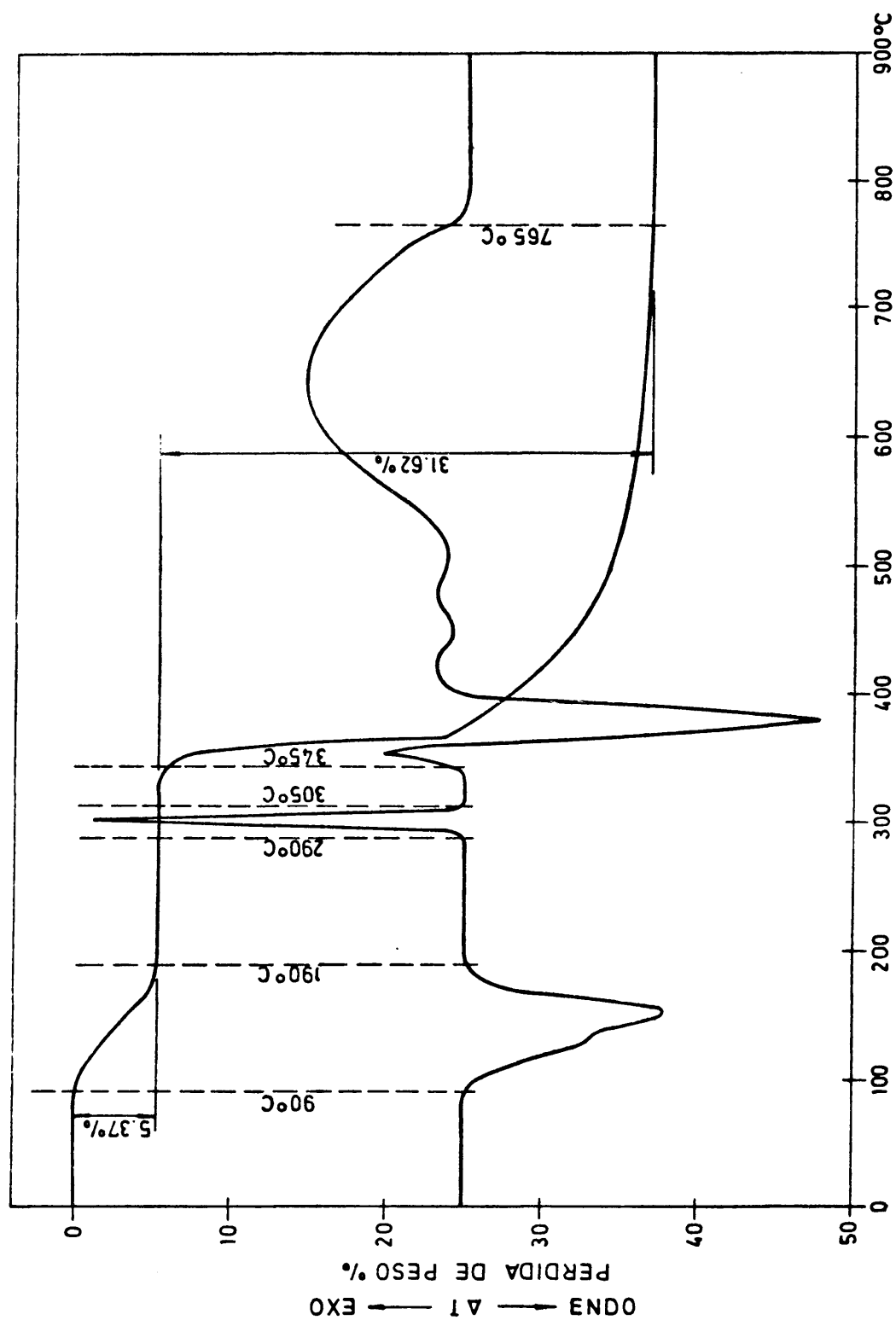
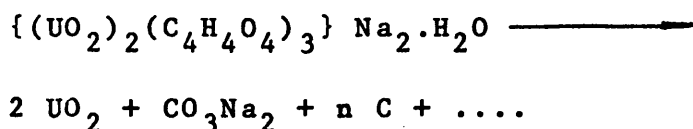


FIG.-12 Curvas de ATD y TG de  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3] \text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

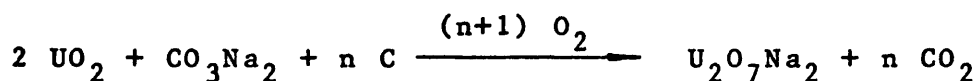
dia en la termolisis del succinato de uranilo y sodio monohidrato, constituida por  $\text{UO}_2$ , carbonato sódico y carbón:



La presencia de  $\text{UO}_2$  se ha identificado por difracción de rayos X (49,50) y la de carbonato sódico y carbón, mediante análisis químico.

Se asigna el efecto exotérmico entre 345-360 °C al comienzo de la combustión del compuesto y el efecto endotérmico que aparece entre 360 y 400 °C, a la reducción de uranio (VI) a  $\text{UO}_2$ , atribuyendo el efecto exotérmico entre 400 y 520 °C a la formación de carbonato sódico. El termograma gravimétrico presenta en el intervalo de temperatura 345-520 °C una deflexión representativa de una pérdida de peso del 29,35 por ciento, habiéndose calculado en un 30,43 por ciento el valor de la pérdida de peso que se produciría en la reacción precedente, prescindiendo de la presencia de la cantidad variable de carbón.

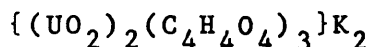
A temperatura más elevada reaccionan el óxido de uranio (IV) y el carbonato sódico, originando diuranato de sodio:



El diuranato sódico se identifica mediante su diagrama de difracción de rayos X (38,40,41,42).

Finalmente, el valor calculado para la pérdida de peso que se produciría en esta reacción prescindiendo de la presencia de la cantidad variable de carbón, es del 1,19 por ciento, mientras que el valor encontrado supone una pérdida de peso del 2,10 por ciento.

#### 4.4.4 Succinato de uranilo y potasio:



En la Tabla XXXVIII aparecen los valores de los espaciados interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X. No ha sido posible determinar los parámetros cristalográficos de este compuesto mediante el método analítico de Ito (45).

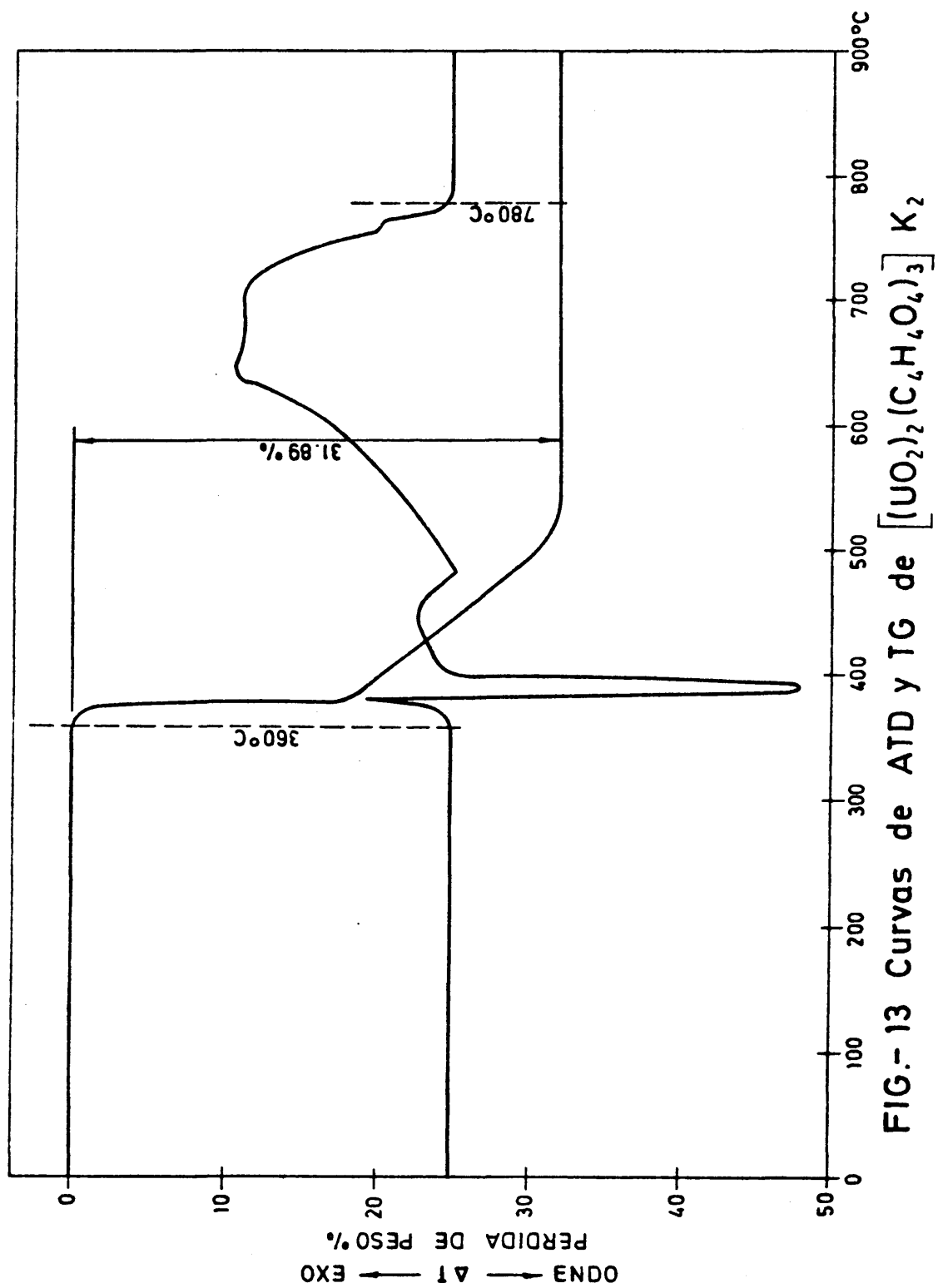
El succinato de uranilo y potasio es térmicamente estable hasta 360 °C. La termolisis viene representada en la curva de ATD por una sucesión continua de efectos térmicos. (Fig. 13). A 360 °C aparece un efecto exotérmico, cortado en su desarrollo por la presencia, entre 385 y 400 °C, de un agudo efecto endotérmico. En el amplio efecto exotérmico con que termina la termolisis, se distinguen dos partes, extendiéndose la primera entre 400 y 520 °C. Se asigna el efecto exotérmico entre 360-385 °C a la descomposición por comienzo de la combustión del compuesto, el endotérmico entre 385-400 °C se atribuye a la reducción de uranio (VI) a  $\text{UO}_2$  y se sugiere como probable que en el efecto exotérmico comprendido entre 400 y 520 °C esté representado el cambio de entalpía producido en la formación de carbonato potásico:



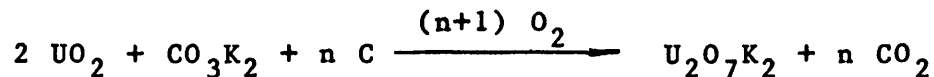
La presencia de  $\text{UO}_2$  ha sido comprobada por su diagrama de difracción de rayos X (49,50) y la de carbonato potásico y carbón, mediante análisis químico.

La pérdida de peso teórica que se produciría en esta reacción, ignorando la presencia de la cantidad indeterminada de carbón, es del 29,81 por ciento, mientras que de la medida del termograma, en el intervalo 360-520 °C, se deduce una pérdida de peso del 29,26 por ciento.





Entre 520 y 780 °C se produce diuranato potásico por reacción exotérmica de óxido de uranio (IV) y carbonato potásico:

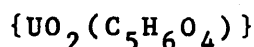


La presencia de diuranato potásico, residuo estable de la termolisis del succinato de uranilo y potasio, ha sido comprobada mediante su diagrama de difracción de rayos X (38,43).

La curva termogravimétrica presenta en este tramo final una deflexión representativa de una pérdida de peso del 2,24 por ciento, siendo el valor teórico, calculado con omisión del carbón, del 2,08 por ciento.

#### 4.5 Derivados complejos de uranilo con ácido glutárico.

##### 4.5.1 Glutarato de uranilo:



Cristaliza en el sistema tetragonal. En la Tabla XL se dan los parámetros cristalográficos, los valores de los espaciados interplanares, las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X y los índices de Miller asignados.

El compuesto es térmicamente estable hasta 390 °C, temperatura a que se inicia el proceso de descomposición, representado en la curva del análisis térmico diferencial por tres efectos térmicos: uno exotérmico y otro endotérmico muy próximos, en el intervalo 390-430 °C, seguidos por un amplio efecto exotérmico que termina a 670 °C (Fig. 14). La termolisis da como residuo estable  $\text{U}_3\text{O}_8$ , identificable por su diagrama de rayos X (48). La curva termogravimétrica presenta en el

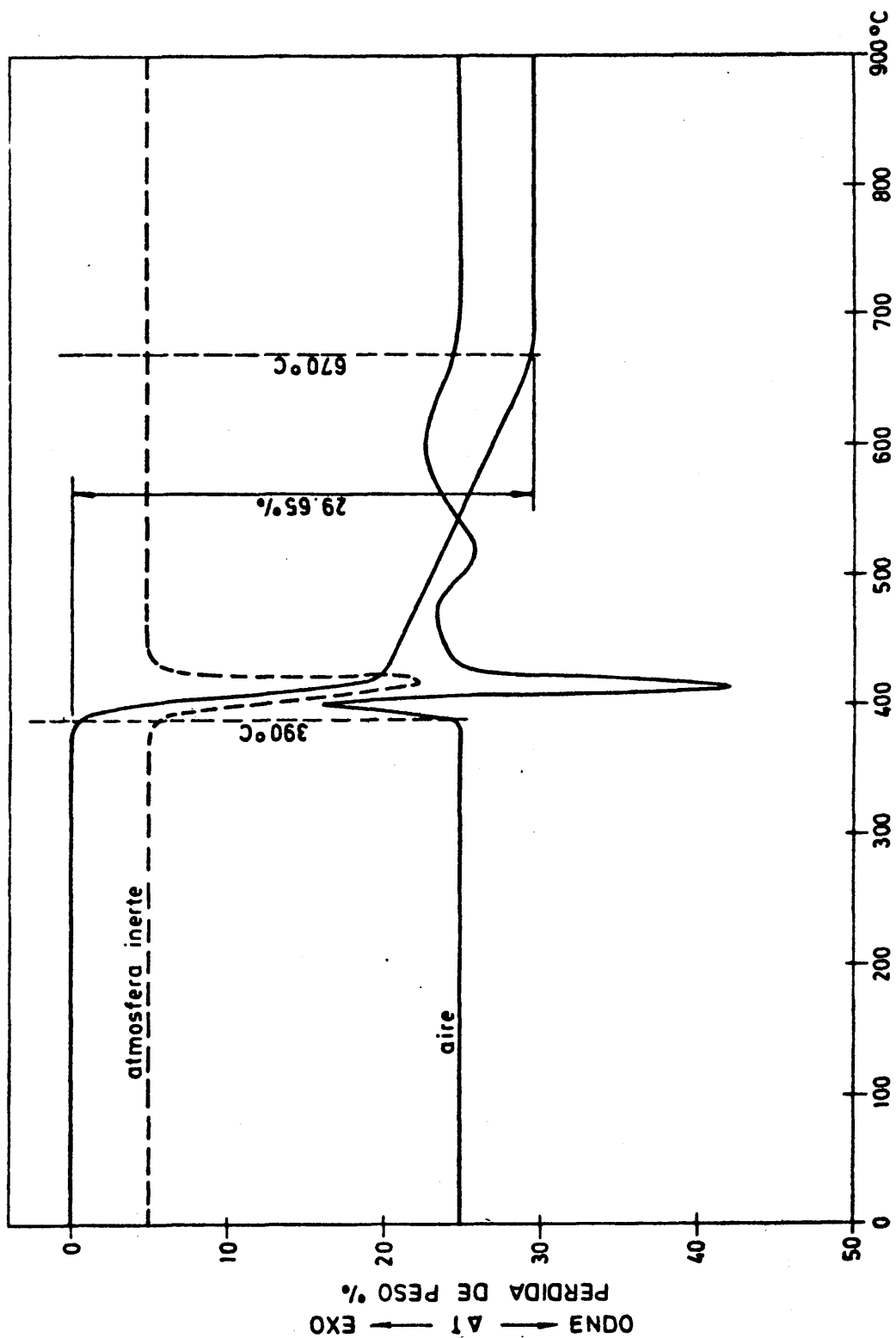


FIG.- 14 Curvas de ATD y TG de  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)]$

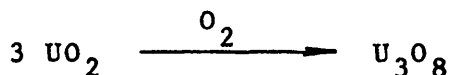
intervalo de temperatura 390-670 °C una deflexión que supone una pérdida de peso del 29,65 por ciento, siendo del 29,85 por ciento el valor calculado para la pérdida de peso que se produciría en la reacción de descomposición de glutarato de uranilo para dar  $U_3O_8$ .

Mediante difracción de rayos X (49,50), se ha comprobado la presencia de  $UO_2$  como producto intermedio de la termolisis, lo que ha permitido establecer una interpretación de cada efecto térmico.

A 390 °C comienza la combustión del complejo, que se pone de manifiesto por un efecto exotérmico. En un insertado se crea una atmósfera reductora, produciéndose la reducción del uranio (VI) a  $UO_2$ , representada por el efecto endotérmico entre 400-430 °C:

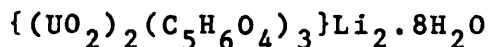


Finalmente, entre 430 y 670 °C se produce la combustión del carbón y oxidación de  $UO_2$  a  $U_3O_8$ :



Realizando la termolisis en atmósfera inerte, la curva de ATD presenta solamente un efecto endotérmico entre 390 y 430 °C (Fig. 14), y se obtiene como residuo estable  $UO_2$ .

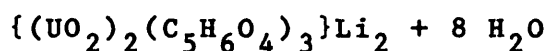
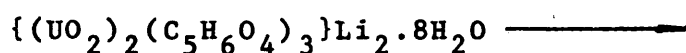
#### 4.5.2 Glutarato de uranilo y litio octahidrato:



Cristaliza en el sistema ortorrómbico. En la Tabla XLII se dan los parámetros cristalográficos calculados para la celdilla unidad, los índices de Miller, los espacia-

dos interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X.

El compuesto es térmicamente estable hasta 120 °C, en que comienza su deshidratación. La fig. 15 muestra que el ATD presenta un efecto endotérmico entre 120-190 °C y la curva termogravimétrica una deflexión representativa de una pérdida de peso del 12,38 por ciento. Se interpreta que dicho efecto térmico supone la eliminación de las ocho moléculas de agua del glutarato de uranilo y litio octahidrato, para cuyo proceso se calcula una pérdida de peso del 13,24 por ciento:



El  $\alpha$  -glutarato de uranilo y litio,  $\alpha$  - $\{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3\}$  es amorfo, según se deduce de los diagramas de difracción de rayos X realizados sobre muestras calentadas hasta 250 °C.

Entre 260 y 290 °C aparece un agudo efecto exotérmico, al producirse un cambio irreversible de fase cristalina. En la Tabla XLIII se registran los valores de los espaciados interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X de esta fase cristalina, denominada  $\beta$  -glutarato de uranilo y litio,  $\beta$  - $\{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3\}\text{Li}_2$ .

La termolisis continúa con una sucesión de tres efectos térmicos: a 350 °C se inicia un efecto exotérmico, cuyo desarrollo queda interrumpido por la presencia de un efecto endotérmico, entre 360-385 °C, al que sigue un amplio efecto exotérmico entre 385 y 800 °C. El residuo final ha sido identificado como diuranato de litio mediante su diagrama de difracción de rayos X (39). El termograma gravimétrico registra en el intervalo de temperatura 350-800 °C una pérdida de peso del 31,58 por ciento, habiéndose calculado un 31,45 por ciento para la

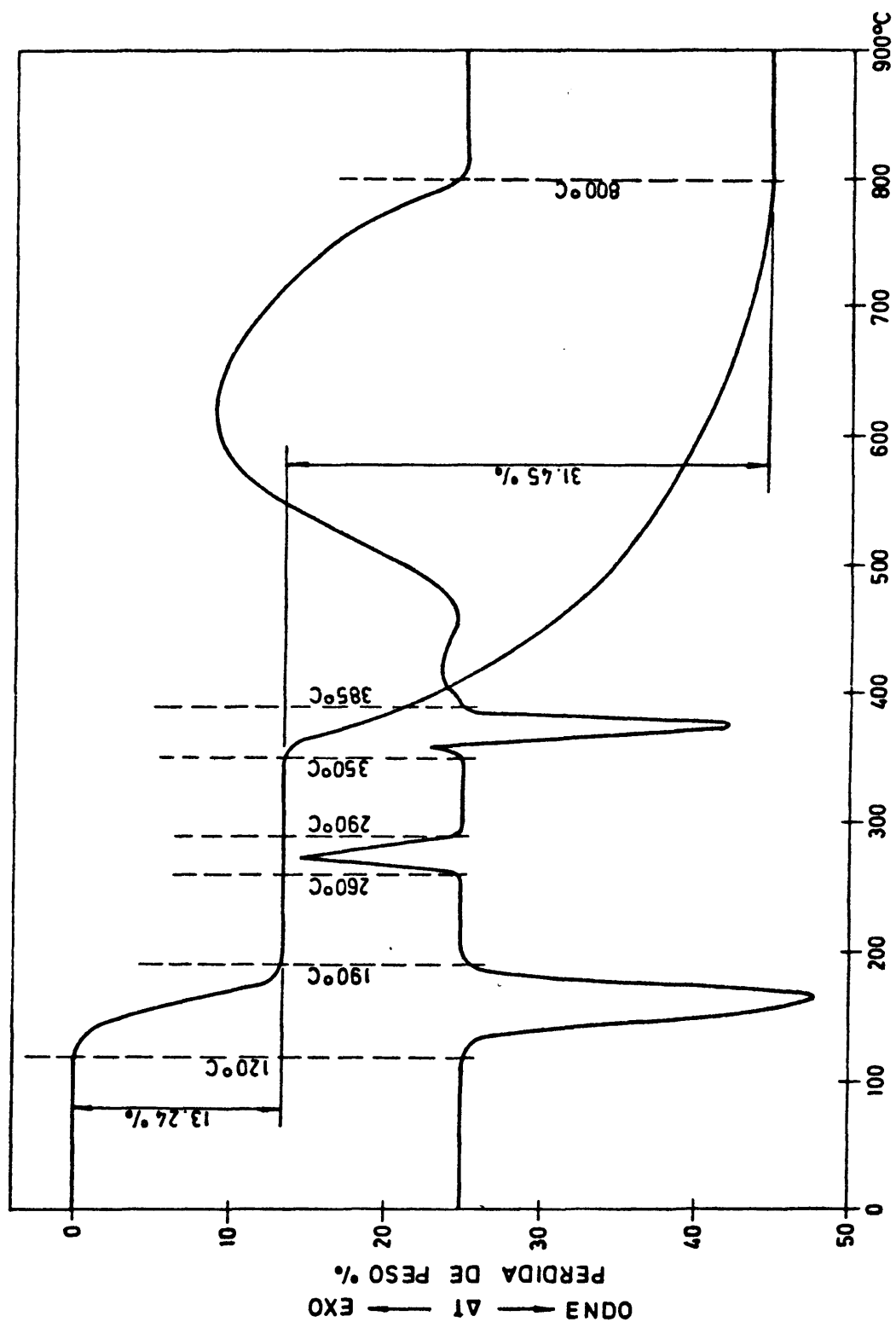


FIG.- 15 Curvas de ATD y TG de  $[\text{UO}_2]_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

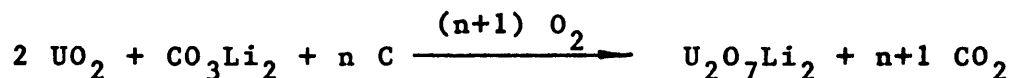
pérdida de peso que se produciría al transformarse el glutarato de uranilo y litio en diuranato de litio.

Ha sido posible controlar la descomposición térmica, comprobando la existencia de una fase intermedia constituida por  $\text{UO}_2$ , identificable por difracción de rayos X (49,50),  $\text{CO}_3\text{Li}_2$  y restos de carbón, que se reconocen mediante análisis químico. Estos datos permiten una interpretación de los efectos térmicos del intervalo de temperatura 350-800. El efecto exotérmico entre 350-360 °C se asigna al comienzo de la combustión del compuesto; el efecto endotérmico entre 360 y 385 °C se atribuye a la reducción de uranio (VI) a  $\text{UO}_2$ ; y se da como posible el desdoblamiento del efecto exotérmico observado entre 385 y 800 °C, de modo que el primero corresponda a la formación de carbonato de litio y el segundo represente la reacción final entre el óxido de uranio (IV) y carbonato de litio para dar  $\text{U}_2\text{O}_7\text{Li}_2$ .

La curva TG representa en el intervalo de temperatura 340-530 °C una deflexión representativa de una pérdida de peso del 28,61 por ciento, mientras que omitiendo en el cálculo la presencia del resto variable de carbón, representaría un 30,34 por ciento la pérdida de peso teórica producida en la reacción:



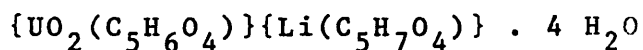
El último tramo del termograma gravimétrico supone una pérdida de peso del 2,97 por ciento, frente al valor teórico del 1,11 por ciento calculado, prescindiendo del resto de carbón, para la reacción final:



Se ha comprobado que la temperatura óptima de calcinación del glutarato de uranilo y litio octahidrato, para la determinación gravimétrica de uranio y de litio, es de 1000 °C,

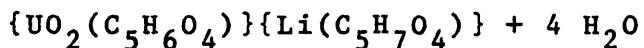
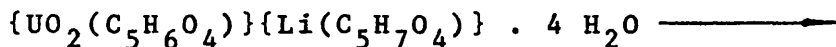
mientras que las calcinaciones realizadas a temperaturas inferiores dan resultados por debajo del valor calculado.

#### 4.5.3 Glutarato de uranilo-hidrógenglutarato de litio tetra- hidrato:



Cristaliza en el sistema tetragonal. En la Tabla XLV han sido registrados los valores calculados para los parámetros de la celdilla unidad, los índices de Miller, los espaciados interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X.

El glutarato de uranilo-hidrógenglutarato de litio tetrahidrato funde en el agua de cristalización. La curva de ATD (Fig. 16) muestra, en el intervalo de temperatura 90-160 °C, un doble efecto endotérmico y el termograma gravimétrico presenta, en el mencionado intervalo, una deflexión representativa de una pérdida de peso del 10,82 por ciento, habiéndose calculado en un 11,80 por ciento el valor de peso que experimentaría el compuesto por eliminación de cuatro moléculas de agua. Por tanto, se asigna esta sucesión de efectos endotérmicos a la fusión del compuesto en el agua de cristalización y eliminación de las cuatro moléculas de agua:



El glutarato de uranilo-hidrógenglutarato de litio,  $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}\{Li(C_5H_7O_4)\}$ , cristaliza en el sistema tetragonal. En la Tabla XLVI aparecen los parámetros cristalográficos, los valores de los espaciados interplanares, la intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X y los índices de Miller.



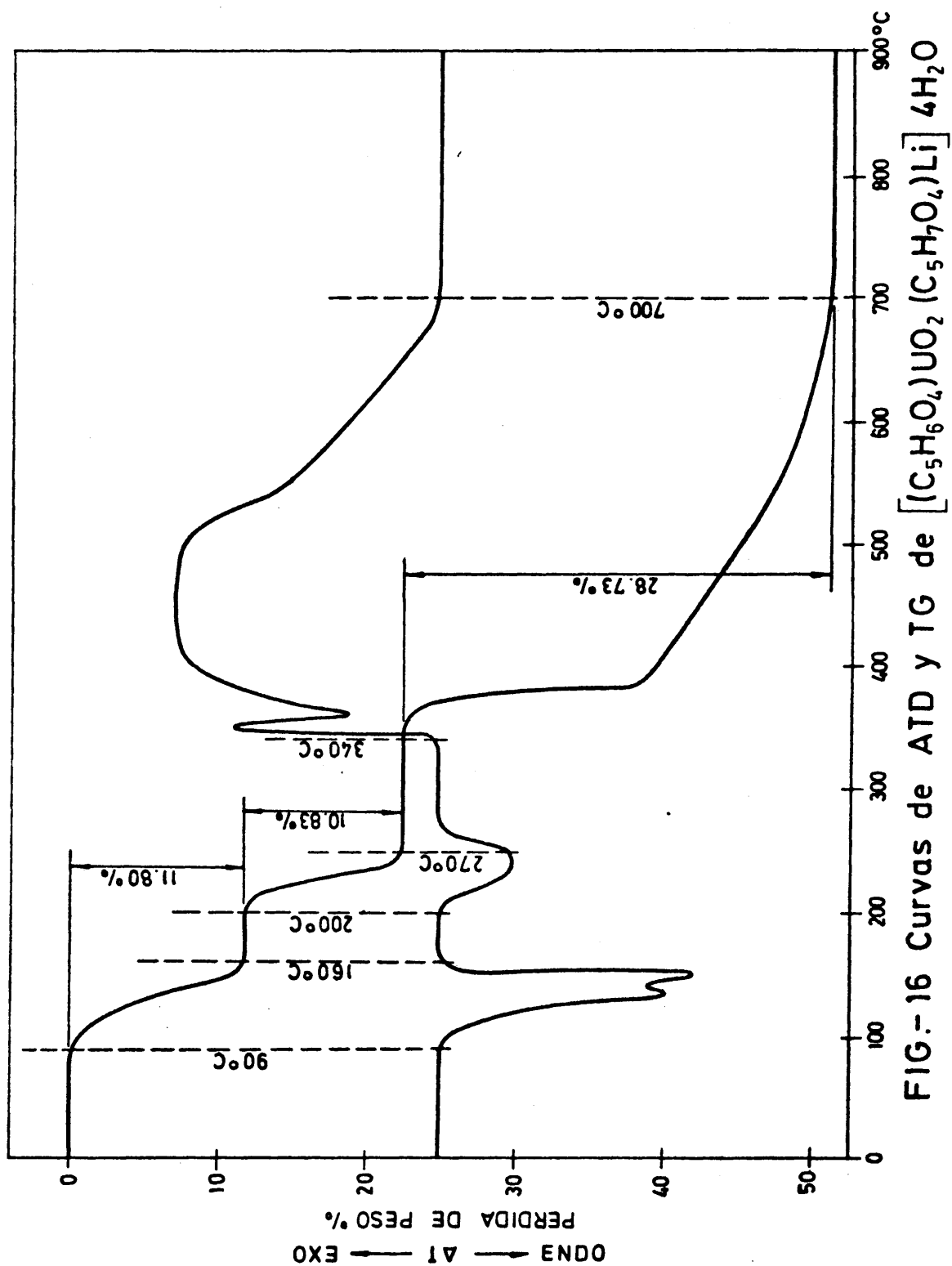
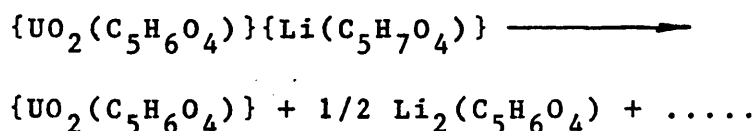


FIG.-16 Curvas de ATD y TG de  $[(C_5H_6O_4)UO_2(C_5H_7O_4)Li] \cdot 4H_2O$

Entre 200 y 270 °C se observa un efecto endotérmico en la curva de ATD y una pérdida de peso del 10,83 por ciento, en la curva TG. Se ha comprobado, mediante difracción de rayos X, que el residuo de esta fase de la termolisis está constituido por glutarato de uranilo (Tabla XL) y glutarato de litio. Se ha calculado un 10,19 por ciento para el valor de la pérdida de peso que se produce en la reacción siguiente:



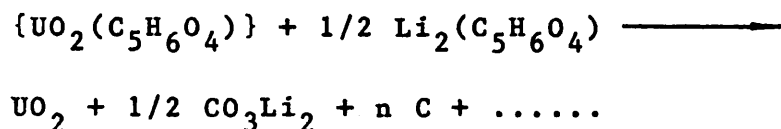
No habiendo encontrado en la bibliografía ninguna referencia del glutarato de litio, ha sido sintetizado y analizado su comportamiento térmico, comprobando que el compuesto es estable a 270 °C. En la Tabla LXXV se han registrado los valores de los espaciados interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X del glutarato de lito.

A 340 °C aparece un agudo efecto exotérmico, cuyo desarrollo queda cortado por la presencia de un efecto endotérmico, entre 350-365 °C, continuando el termograma con un amplio efecto exotérmico, que se extiende hasta los 700 °C.

La curva TG representa en este intervalo de temperatura dos escalones claramente diferenciados: uno entre 340-550 y otro entre 550-700 °C.

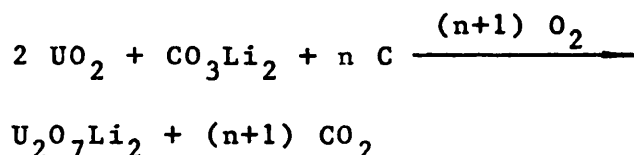
El efecto exotérmico entre 340-350 °C se atribuye al comienzo de la combustión del compuesto; se asigna el efecto endotérmico que aparece entre 350-365 °C a la reducción de uranio (VI) a  $UO_2$ , identificado mediante el diagrama de difracción de rayos X (49,50) y se admite, como probable, que la primera parte del amplio efecto exotérmico final, aproximadamente la comprendida entre 365 y 550 °C, representa el cambio de entalpía producido en la formación de carbonato de litio, cuya presencia se reconoce mediante análisis químico. La serie de reacciones

indicadas se resumen en la ecuación siguiente:



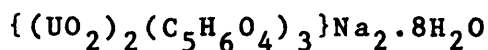
El valor calculado para la pérdida de peso producida en esta reacción, prescindiendo del resto de carbón, presente en cantidad variable que depende de las condiciones experimentales, es del 27,51 por ciento; mientras que la pérdida de peso medida en el termograma es del 26,74 por ciento.

La fase final de la termolisis, aproximadamente entre 550 y 700 °C, está constituida por la formación de diuranato de litio, identificado mediante su diagrama de difracción de rayos X (39) y por análisis químico:



La pérdida teórica de peso de esta reacción, omitiendo en el cálculo la presencia de carbón, es del 1,22 por ciento; mientras que la medida en el termograma gravimétrico representa un 3,20 por ciento.

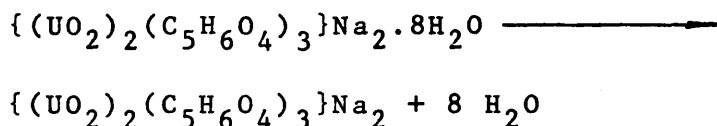
#### 4.5.4 Glutarato de uranilo y sodio octahidrato:



Cristaliza en el sistema cúbico centrado en el cuerpo. En la Tabla XLVIII se han registrado el valor del parámetro cristalográfico, los valores de los espaciados interplanares, las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X y los índices de Miller.

El comienzo del proceso de descomposición térmica

del glutarato de uranilo y sodio octahidrato aparece indicado en la curva del análisis térmico diferencial (Fig. 17) por la presencia de dos efectos endotérmicos sin solución de continuidad: el primero entre 110 y 190 °C y el segundo, menos pronunciado, entre 190 y 230 °C. De las medidas realizadas sobre la curva TG se deduce que en el intervalo de temperatura 110-190 °C se ha producido una pérdida de peso del 12,84 por ciento, equivalente a 144,30 g mol<sup>-1</sup>; y los diagramas de difracción de rayos X obtenidos sobre muestras sometidas a tratamiento térmico hasta la temperatura de 230 °C carecen de líneas de difracción. Por lo tanto, aunque la continuidad de ambos efectos térmicos no permite interrumpir el proceso y analizarlos por separado, se considera que la información obtenida es suficiente para asignar el primer efecto endotérmico a la deshidratación y atribuir el segundo efecto endotérmico al cambio de fase cristalina, que se produce a consecuencia de la eliminación de ocho moléculas de agua en el compuesto:



El glutarato de uranilo y sodio,  $\{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3\}\text{Na}_2$ , es amorfo, según se deduce de la carencia de líneas de difracción observada en el diagrama de rayos X.

Continúa el proceso de descomposición térmica, sucediéndose un agudo efecto exotérmico, entre 340-365 °C, un efecto endotérmico, entre 365-380 °C, y un amplio efecto exotérmico que se extiende hasta los 750 °C. El residuo de la calcinación ha sido identificado como  $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ , mediante difracción de rayos X (38,40,41,42) y análisis químico; y la pérdida de peso medida en la curva TG, para el intervalo de temperatura 340-750 °C, es del 30,36 por ciento, frente a un 30,55 por ciento calculado.

Se ha comprobado la existencia de una fase de la termolisis, cuyo residuo está constituido por una mezcla de  $\text{UO}_2$ ,

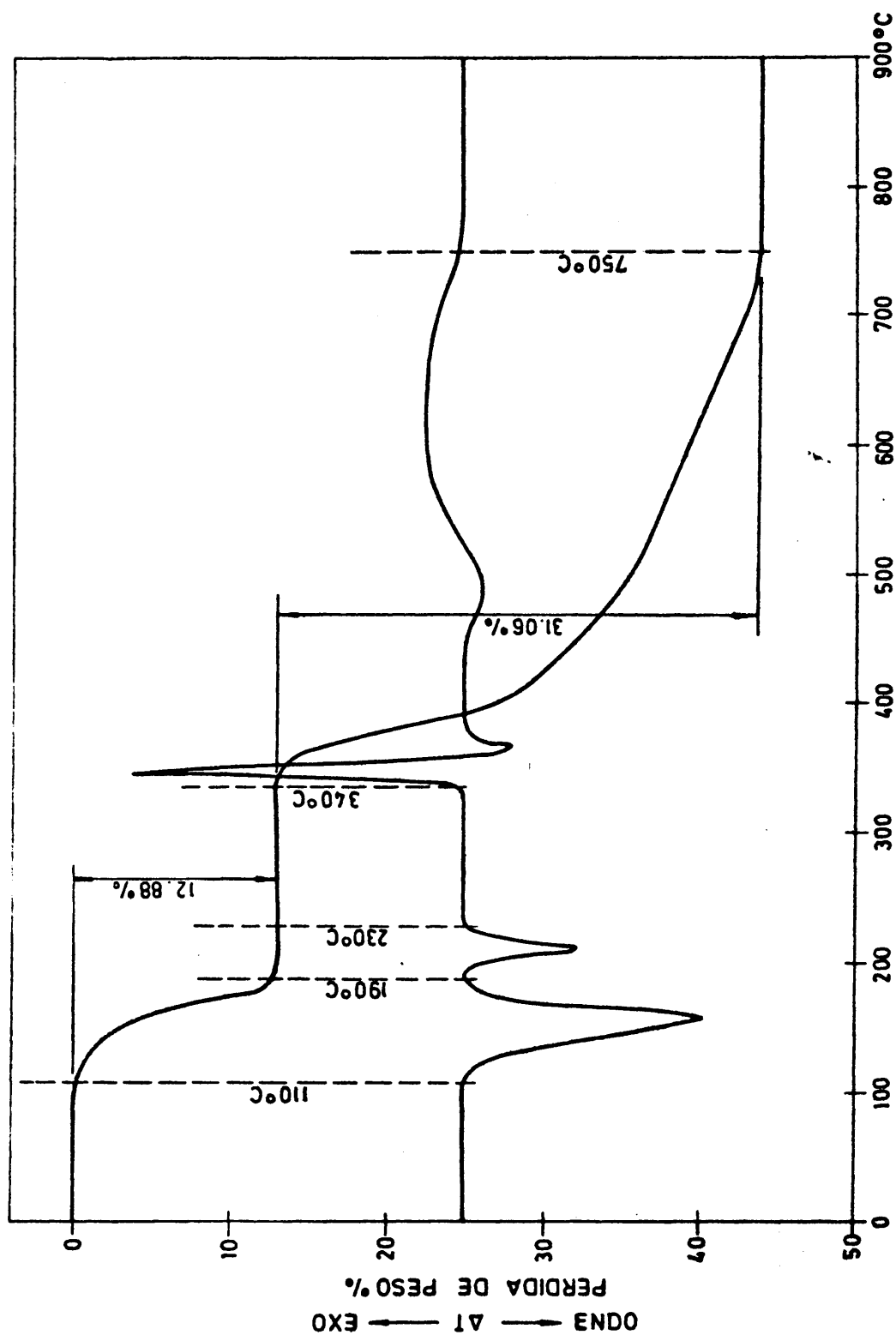


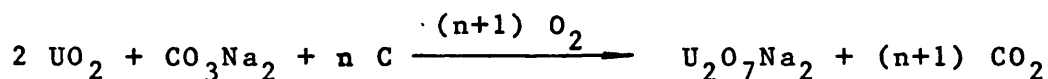
FIG.- 17 Curvas de ATD y TG  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3] \text{Na}_2 8\text{H}_2\text{O}$

identificado por difracción de rayos X (49,50), carbonato sódico y carbón, identificados mediante análisis químico. Por lo tanto, se atribuye el efecto exotérmico, que aparece en el intervalo 340-365 °C, al comienzo de la combustión del compuesto; se asigna el efecto endotérmico, entre 365-380 °C, a la reducción de uranio (VI) a UO<sub>2</sub>; y se admite, como probable, que el primer tramo del efecto exotérmico final, aproximadamente entre 380 y 450 °C, represente la formación de carbonato sódico. La serie de reacciones indicadas se resumen en la ecuación siguiente:



Los valores calculados y encontrados en el balance gravimétrico de la reacción precedente no son comparables: el valor teórico de la pérdida de peso, 29,47 por ciento, se ha calculado referido al proceso de formación de UO<sub>2</sub> y carbonato sódico, con omisión de la cantidad indeterminada de carbón residual; mientras que la curva TG registra, naturalmente, la presencia de carbón, siendo la pérdida de peso medida sólo del 26,62 por ciento.

A temperatura más elevada se produce la reacción siguiente:

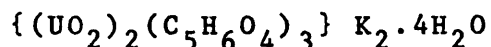


El valor calculado para la pérdida de peso producida en esta reacción, prescindiendo de la presencia de carbón, es del 1,08 por ciento, mientras que la pérdida real medida en el termograma representa un 3,74 por ciento.

Mediante los diagramas de difracción de rayos X, obtenidos sobre los residuos de calcinación de las muestras a diferentes temperaturas (500-600-750-850 °C), se ha ido siguiendo el proceso de formación del diuranato sódico, observando un progreso gradual en la cristalización, desde el producto semiamorfo, a

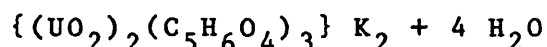
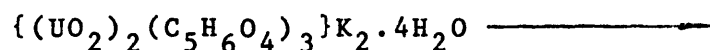
500 °C, hasta el  $U_2O_7Na_2$  perfectamente cristalizado, a 850 °C.

#### 4.5.5 Glutarato de uranilo y potasio tetrahidrato:



Cristaliza en el sistema ortorrómbico. En la Tabla L aparecen los valores de los parámetros cristalográficos y de los espaciados interplanares, juntamente con las intensidades relativas y los índices de Miller asignados a las líneas de difracción de rayos X.

El glutarto de uranilo y potasio tetrahidrato es térmicamente estable hasta 100 °C, temperatura en que aparece en la curva de ATD un efecto endotérmico que termina a 155 °C. (Fig. 18). El termograma gravimétrico registra en dicho intervalo de temperatura una pérdida de peso de 6,65 por ciento, siendo 6,66 el tanto por ciento de pérdida calculado para la deshidratación completa del glutarato de uranilo y potasio tetetrahidrato:



El glutarato de uranilo y potasio,  $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}K_2$ , se presenta en forma de polvo microscristalino. En la Tabla LI se ha registrado los valores de los espaciados interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X.

El proceso de descomposición térmica del compuesto anhidro aparece reflejado en el termograma mediante tres efectos térmicos: comienza con un efecto exotérmico entre 340-348 °C, seguido de un efecto endotérmico entre 348-380 °C, terminando con un prolongado efecto exotérmico entre 380 y 775 °C. El residuo de la calcinación ha sido identificado como  $U_2O_7K_2$ , por su diagrama de difracción de rayos X (39,43) y mediante análisis quími

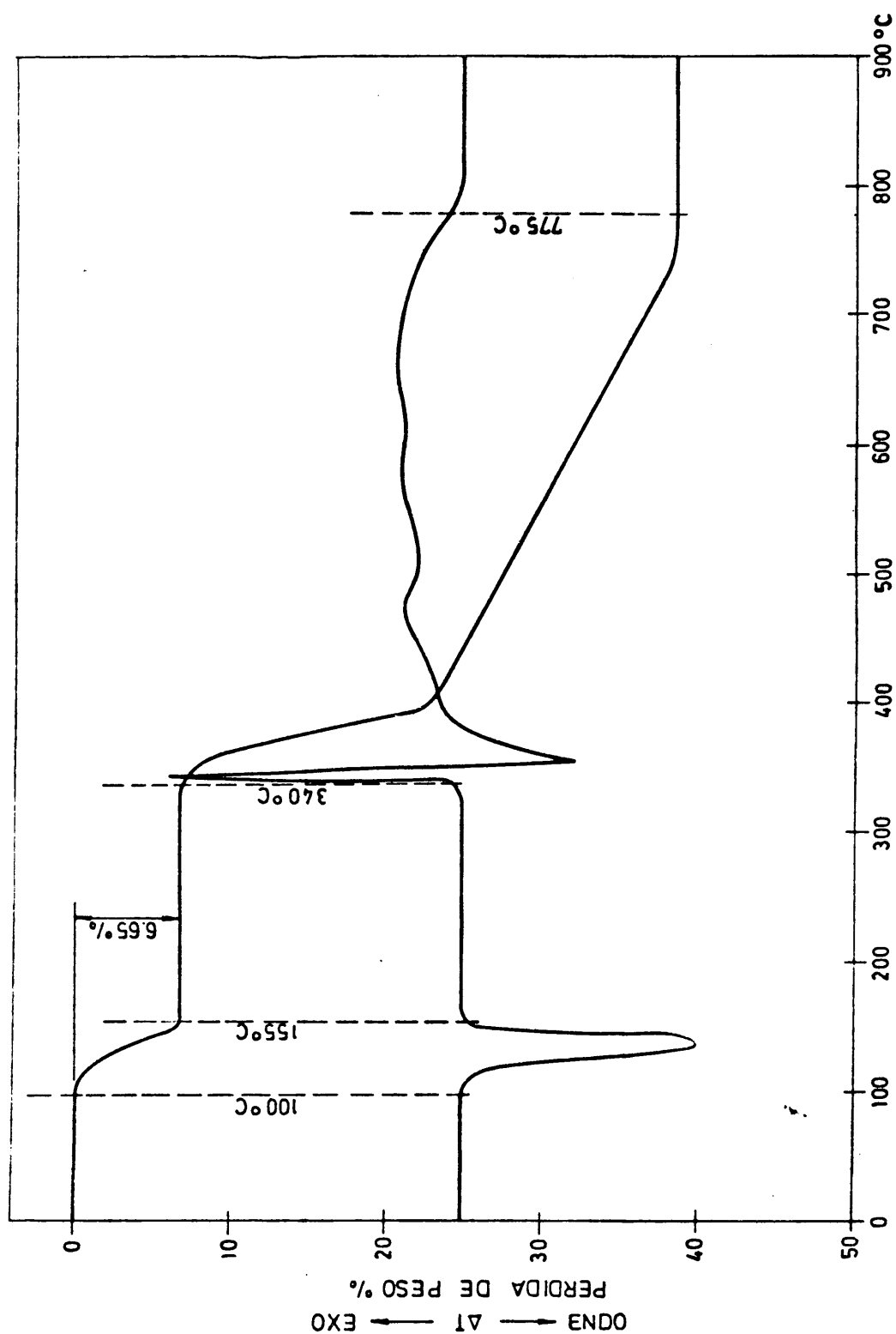
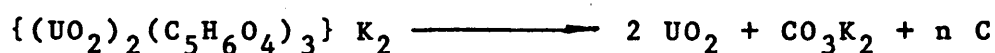


FIG.— 18 Curvas de ATD y TG de  $[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3] \text{K}_2 4\text{H}_2\text{O}$



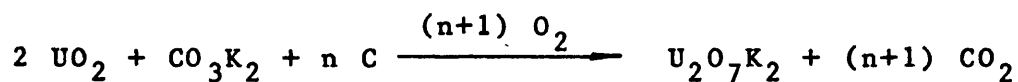
co. En la curva termogravimétrica se ha medido, en el intervalo 340-775 °C, una pérdida de peso del 31,70 por ciento, habiendo calculado que se produciría una pérdida teórica del 31,68 por ciento en peso para la reacción de descomposición del glutarato de uranilo y potasio anhidro con formación de diuranato potásico.

El efecto exotérmico que aparece entre 340 y 348 °C se asocia al comienzo de la combustión del compuesto, el efecto endotérmico entre 348 y 380 °C se atribuye al cambio de entalpía producido en la reducción de uranio (VI) a  $\text{UO}_2$ ; y se supone que entre los 380-450 °C, aproximadamente, que corresponde al primer tramo del efecto exotérmico final, se produce la formación de carbonato potásico. Se ha comprobado la existencia de una fase de la termolisis constituida por  $\text{UO}_2$ , identificado por el diagrama de difracción de rayos X (49,50), carbonato potásico y carbón, identificables mediante análisis químico, datos que justifican la ecuación siguiente:



En el cálculo de la pérdida teórica de peso que se produce en esta reacción se ha omitido la presencia de una cantidad indeterminada de carbón, pero que registra el termograma gravimétrico. Se justifica la diferencia entre las evaluaciones teórica, 30,78 por ciento, y experimental, 28,38 por ciento.

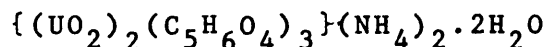
Seguidamente se produce la reacción:



Se calcula que la pérdida de peso producida en esta reacción, prescindiendo del carbón, es del 0,90 por ciento, mientras que la pérdida de peso medida en el termograma, que registra la presencia de carbón en cantidad que depende de las

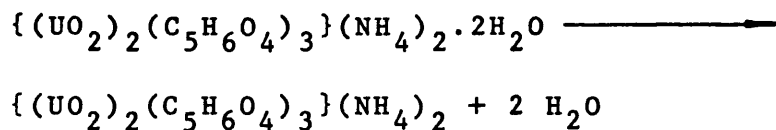
condiciones experimentales, representa un 3,32 por ciento.

#### 4.5.6 Glutarato de uranilo y amonio dihidrato:



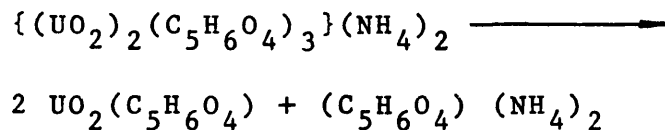
Cristaliza en el sistema ortorrómbico. En la Tabla LIII se han registrado los parámetros cristalográficos, los valores de los espaciados interplanares, las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X y los índices de Miller.

El proceso de descomposición térmica del glutarato de uranilo y amonio dihidrato se inicia con la deshidratación, que viene representada en la curva del análisis térmico diferencial por un efecto endotérmico, entre 70 y 110 °C (Fig. 19). La pérdida de peso medida en la curva termogravimétrica, en el mencionado intervalo de temperatura, es del 3,68 por ciento, siendo 3,59 por ciento el valor calculado para la eliminación de dos moléculas de agua en dicho compuesto:



En la Tabla LIV aparecen los valores de los espaciados interplanares y las intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X del glutarato de uranilo y amonio anhidro.

Un segundo efecto endotérmico, entre 170 y 260 °C, representa el cambio de entalpía que se produce al descomponer se el glutarato de uranilo y amonio en glutarato de uranilo y glutarato amónico, con eliminación del último:



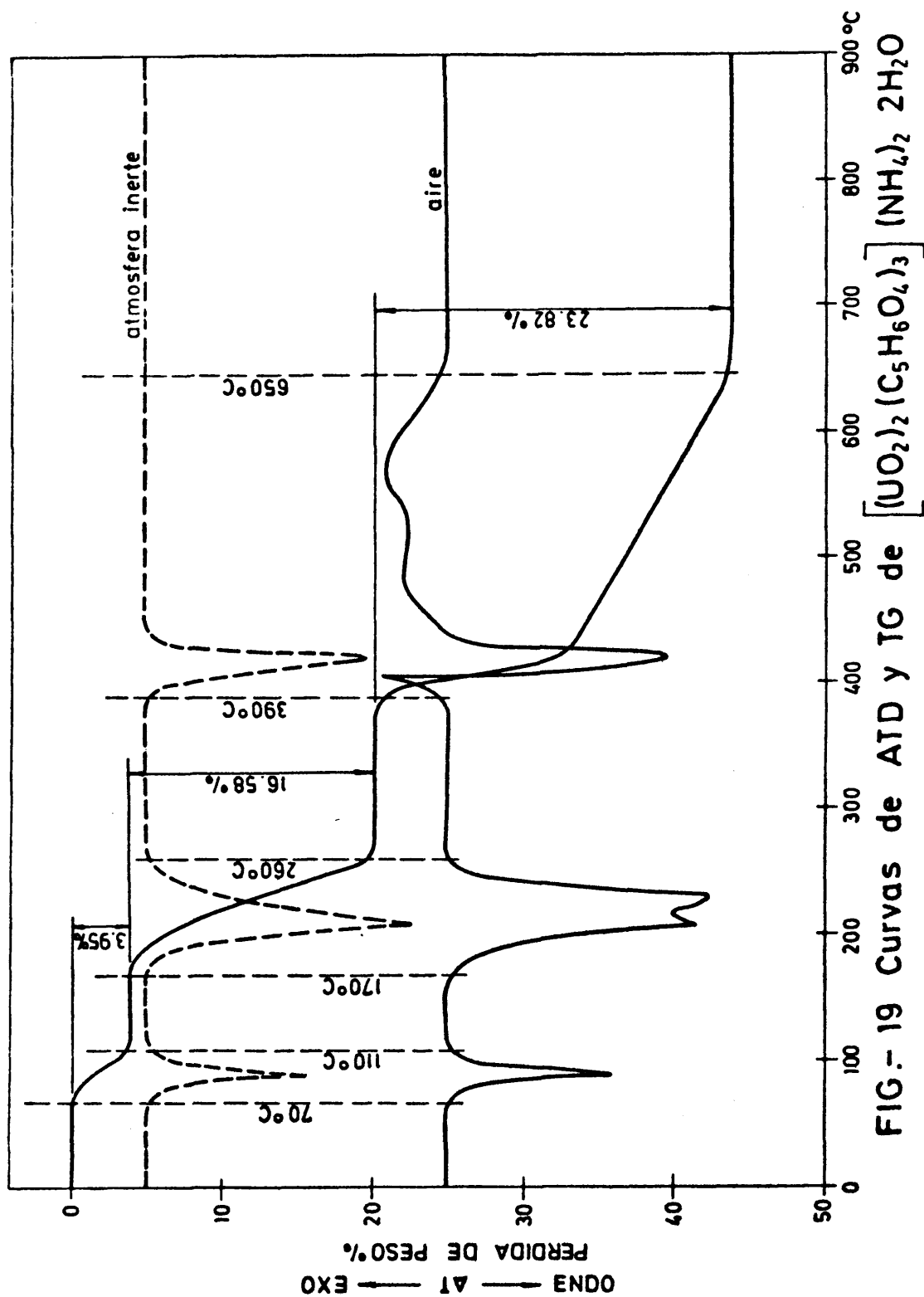
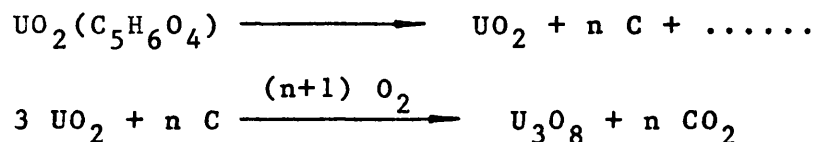


FIG.- 19 Curvas de ATD y TG de  $[\text{UO}_2]_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El residuo de esta fase de la termolisis, el glutarato de uranilo, se identifica mediante su diagrama de difracción de rayos X (Tabla XL); se da una estrecha conformidad entre el valor calculado para la pérdida de peso que se produce en el proceso indicado, 16,58 por ciento, y el valor encontrado, 16,55 por ciento.

A partir de este punto, se suceden los efectos térmicos observados en la descomposición del glutarato de uranilo (4,5,1). Es decir, a 390 °C se registra en la curva de ATD un efecto exotérmico, cuyo desarrollo queda interrumpido a 405 °C por la presencia de un profundo efecto endotérmico, indicativo de la reducción de uranio (VI) a  $UO_2$ ; entre 435-650 °C, aproximadamente, se produce un efecto exotérmico representativo de la combustión del carbón que, en cantidad variable con las condiciones experimentales, se encuentra en el residuo de esta fase del proceso y la oxidación de  $UO_2$  a  $U_3O_8$ :



La deflexión de la curva TG en el intervalo de temperatura 390-650 °C representa una pérdida de peso del 23,75 por ciento, siendo el valor calculado 23,82 por ciento.

Realizando la termolisis en atmósfera inerte, los tres efectos térmicos referidos en último término, quedan reducidos a un solo efecto endotérmico, entre 390 y 440 °C, obteniéndose como residuo estable  $UO_2$ .

#### 4.6 Esquemas de descomposición térmica

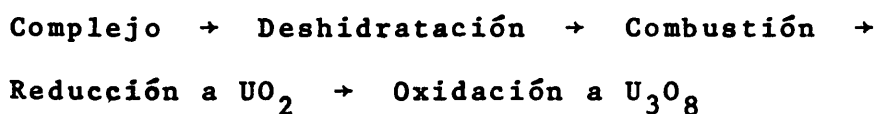
Los procesos de descomposición térmica estudiados en la presente memoria se realizan según determinados esquemas,

que permitan una clasificación de los compuestos en los grupos siguientes:

- 1) complejos neutros de uranilo
- 2) sales alcalinas de malonato de uranilo
- 3) sales alcalinas de succinato de uranilo y de glutarato de uranilo
- 4) sales amónicas de malonato de uranilo y de glutarato de uranilo
- 5) glutarato de uranilo-hidrógenoglutarato de litio

#### 4.6.1 Complejos neutros de uranilo

Esquema de descomposición térmica:



La deshidratación viene representada en los termogramas de ATD por efectos endotérmicos, que se registran a temperaturas comprendidas entre los 100 y 285 °C (Tabla LVI).

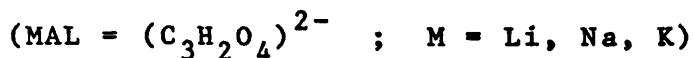
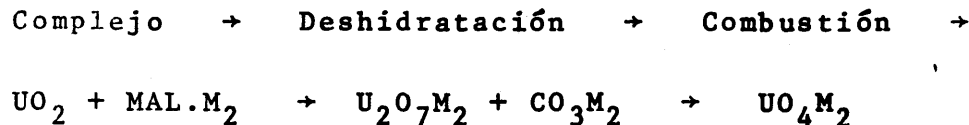
Entre 330 y 390 °C se inicia la combustión de los compuestos, seguida inmediatamente de la reducción, endotérmica, de uranio (VI) a  $\text{UO}_2$ .

El  $\text{UO}_2$  se presenta en su forma cúbica (49,50), y constituye la fase final de la termolisis, siempre que ésta se realice en ausencia de aire.

En presencia de cantidad suficiente de aire, el proceso de descomposición térmica finaliza con la oxidación, exotérmica, de  $\text{UO}_2$  a  $\text{U}_3\text{O}_8$ , ortorrómbico (48). Esta última fase del proceso comienza entre 380 y 400 °C; mientras que se observan mayores diferencias, de unos compuestos a otros, respecto de las temperaturas finales, debido a las diferencias en la cantidad de carbón residual presente en cada sistema.

#### 4.6.2 Sales alcalinas de malonato de uranilo

Esquema de descomposición térmica:



Entre 90 y 240 °C se produce la deshidratación de los compuestos, registrada en las curvas de ATD por efectos en dotérmicos (Tabla LVII).

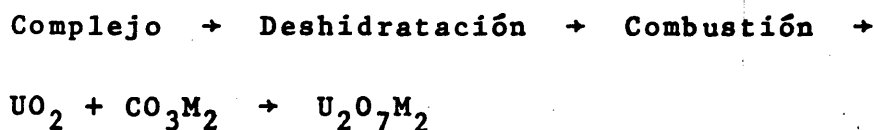
Entre 250 y 270 °C se inicia la combustión, seguida de la reducción, endotérmica, de uranio (VI) a UO<sub>2</sub>.

A temperaturas que oscilan entre los 300 y 340 °C, aparece indicado en los termogramas el comienzo de los procesos, exotérmicos, de formación de diuranatos alcalinos, de fórmula general U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>M<sub>2</sub> (38,43) y carbonatos alcalinos.

Los sistemas diuranato alcalino-carbonato alcalino reaccionan exotérmicamente, aproximadamente en el intervalo de temperatura 600-700 °C, originando uranatos alcalinos de fórmula general UO<sub>4</sub>M<sub>2</sub> (38,43), que constituyen el residuo estable de las calcinaciones.

#### 4.6.3 Sales alcalinas de succinato de uranilo y de glutarato de uranilo

Esquema de descomposición térmica:



(M = Li, Na, K).

133

El primer efecto observado en el tratamiento térmico es la deshidratación de los compuestos, procesos endotérmicos que se registran en los termogramas a temperaturas comprendidas entre los 90 y 190 °C (Tabla LVIII).

El succinato de uranilo y sodio monohidrato y el glutarato de uranilo y litio experimentan, entre los 260 y 305 °C, sendos cambios irreversibles de fase cristalina, producidos exotérmicamente.

A temperaturas que oscilan entre los 340 y 350 °C, se inicia la combustión de los compuestos, seguida de la reducción, endotérmica, de uranio (VI) a  $\text{UO}_2$  (49,50), y de la formación, exotérmica, del carbonato alcalino correspondiente.

Terminan estos procesos de descomposición térmica con la reacción de los sistemas  $\text{UO}_2 - \text{CO}_3\text{M}_2$ , originando diuranatos alcalinos de fórmula general  $\text{U}_2\text{O}_7\text{M}_2$  (38,43), como residuos estables de calcinación. Las reacciones son exotérmicas y comienzan entre los 450-530 °C, aproximadamente, terminando a temperaturas del orden de los 800 °C.

#### 4.6.4 Sales amónicas de malonato de uranilo y de glutarato de uranilo.

Esquema de descomposición térmica:

Complejo → Deshidratación → Descomposición endotérmica → Reducción a  $\text{UO}_2$  → Oxidación a  $\text{U}_3\text{O}_8$

La deshidratación viene representada en los termogramas de ATD, como siempre, por efectos endotérmicos, que se registran a temperaturas comprendidas entre 70 y 170 °C (Tabla LIX).

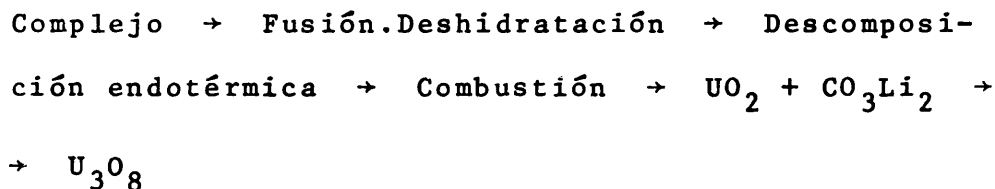
Destaca en el comportamiento térmico de estos com-

puestos la existencia de una fase de descomposición endotérmica, entre los 170 y 290 °C; el malonato de uranilo y amonio se descompone en diuranato amónico (52) y malonato amónico (Tabla LXXIV), mientras que el glutarato de uranilo y amonio origina glutarato de uranilo (Tabla XL) y glutarato amónico, que se desprende del sistema.

El resto del esquema es análogo al observado en la descomposición térmica de los complejos neutros de uranilo: entre 300 y 435 °C se produce la reducción de uranio (VI) a  $\text{UO}_2$ ; y entre 350 y 650 °C, la oxidación de  $\text{UO}_2$  a  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

#### 4.6.5 Glutarato de uranilo-hidrógenoglutarato de litio tetrahidrato.

Esquema de descomposición térmica:



El compuesto funde en el agua de cristalización y eliminan las cuatro moléculas de agua que contiene, procesos que se registran en el termograma de ATD como un ddoble efecto endotérmico, entre 90 y 160 °C (Tabla LX).

Entre 200 y 270 °C se produce la descomposición endotérmica en glutarato de uranilo (Tabla XL) y glutarato de litio (Tabla LXXV).

A partir de esta fase, se observa un comportamiento semejante al descrito para los procesos de descomposición térmica de los derivados alcalinos de succinato de uranilo y de glutarato de uranilo; es decir: a 340 °C comienza la combustión, seguida de la reducción, endotérmica, de uranio (VI) a  $\text{UO}_2$  y de la for



mación, exotérmica, de carbonato de litio; y entre 550-700 °C, aproximadamente, se produce la reacción exotérmica del sistema  $\text{UO}_2\text{-CO}_3\text{Li}_2$ , originando  $\text{U}_2\text{O}_7\text{Li}_2$ , como residuo estable de calcinación.

T A B L A - XVI

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL MALONATO DE  
URANILO TRIHIDRATO

Ortorrómbico:  $a = 14,586$  ( ) A,  $b = 12,511$  (5)A,  
 $c = 9,022$  (3) A

| d(A) | I/I <sub>0</sub> | hkl | d(A)  | I/I <sub>0</sub> | hkl |
|------|------------------|-----|-------|------------------|-----|
| 7,27 | 90               | 200 | 2,348 | 7                | 601 |
| 5,65 | 100              | 201 | 2,344 | 19               | 432 |
| 5,12 | 82               | 021 | 2,306 | 13               | 611 |
| 4,84 | 53               | 121 | 2,264 | 24               | 620 |
| 4,74 | 83               | 220 | 2,202 | 16               | 621 |
| 4,51 | 52               | 002 | 2,143 | 14               | 143 |
| 4,18 | 51               | 221 | 2,110 | 5                | 612 |
| 3,83 | 46               | 320 | 2,101 | 6                | 442 |
| 3,64 | 9                | 400 | 2,083 | 12               | 700 |
| 3,54 | 10               | 122 | 2,045 | 18               | 304 |
| 3,38 | 33               | 401 | 2,018 | 14               | 314 |
| 3,27 | 44               | 222 | 1,986 | 14               | 523 |
| 3,15 | 47               | 420 | 1,932 | 13               | 721 |
| 3,06 | 11               | 032 | 1,923 | 13               | 053 |
| 2,91 | 14               | 500 | 1,871 | 8                | 533 |
| 2,78 | 31               | 203 | 1,836 | 17               | 334 |
| 2,71 | 36               | 213 | 1,815 | 17               | 144 |
| 2,66 | 7                | 123 | 1,772 | 12               | 244 |
| 2,58 | 19               | 422 | 1,741 | 18               | 434 |
| 2,54 | 49               | 521 | 1,725 | 14               | 732 |
| 2,42 | 14               | 600 | 1,695 | 13               | 713 |
| 2,37 | 5                | 151 | 1,659 | 8                | 072 |

T A B L A - XVIIDATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL MALONATO DE  
URANILO MONOHIDRATO

Ortorrómico:  $a = 14,59$  (1) A,  $b = 12,53$  (1) A,  
 $c = 9,013$  (3) A

| d (A) | I/I <sub>0</sub> | hkl |
|-------|------------------|-----|
| 7,66  | 48               | 101 |
| 7,29  | 100              | 200 |
| 5,75  | 20               | 120 |
| 5,66  | 21               | 201 |
| 5,18  | 20               | 211 |
| 4,75  | 17               | 220 |
| 4,50  | 18               | 002 |
| 4,30  | 31               | 102 |
| 4,00  | 10               | 130 |
| 3,65  | 28               | 022 |
| 3,36  | 22               | 231 |
| 3,19  | 11               | 312 |
| 3,06  | 12               | 140 |
| 2,94  | 10               | 103 |
| 2,83  | 12               | 402 |
| 2,64  | 12               | 520 |
| 2,55  | 12               | 303 |
| 2,50  | 8                | 313 |
| 2,43  | 10               | 600 |
| 2,25  | 10               | 004 |

T A B L A - XVIII

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL MALONATO DE URANILO

Hexagonal:  $a = 15,089 (5) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,95 (4) \text{ \AA}$

| d (Å) | I/I <sub>0</sub> | hkl |
|-------|------------------|-----|
| 7,49  | 100              | 110 |
| 5,29  | 18               | 201 |
| 4,94  | 17               | 210 |
| 4,31  | 15               | 211 |
| 3,67  | 19               | 220 |
| 3,63  | 5                | 310 |
| 3,36  | 30               | 311 |
| 3,27  | 8                | 400 |
| 3,06  | 5                | 401 |
| 3,00  | 5                | 320 |
| 2,85  | 4                | 410 |
| 2,61  | 3                | 500 |
| 2,46  | 8                | 420 |
| 2,37  | 13               | 421 |
| 2,26  | 6                | 511 |
| 2,17  | 3                | 600 |
| 2,09  | 6                | 520 |
| 1,99  | 6                | 610 |
| 1,88  | 7                | 440 |
| 1,82  | 6                | 531 |
| 1,77  | 5                | 105 |

T A B L A - XIX

RESUMEN DE LA TERMOANÁLISIS DEL MALONATO DE URANILO TRIHIDRATO

| Compuesto                         | Efecto térmico<br>Intervalo, °C |       | Transformación   | Pérdida de peso, % |            |
|-----------------------------------|---------------------------------|-------|--|--------------------|------------|
|                                   | ATD                             | TG    |  | Calculada          | Encontrada |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)\} \cdot 3H_2O$ | 100                             | - 135 | Eliminación de 2 moléculas de agua                               | 8,45               | 8,44       |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)\} \cdot 2H_2O$ | 180                             | - 250 | Eliminación de 1 molécula de agua                                | 4,23               | 4,43       |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)\}$             | 330                             | - 380 | Combustión. Reducción de uranio (VI) a $UO_2$ , (+ n $U_3O_8$ ). | 23,95              | 22,56      |
| $UO_2$ , (+ n $U_3O_8$ )          | 380                             | - 440 | Oxidación a $U_3O_8$   | + 2,51             | + 1,20     |

T A B L A - XX

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL MALONATO DE  
URANILO Y LITIO TRIHIDRATO

Ortorrómico:  $a = 13,37 (1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,88 (1) \text{ \AA}$ ,  
 $c = 11,86 (1) \text{ \AA}$

| d(Å) | I/I <sub>0</sub> | hkl | d(Å)  | I/I <sub>0</sub> | hkl |
|------|------------------|-----|-------|------------------|-----|
| 8,69 | 10               | 011 | 2,77  | 8                | 142 |
| 6,67 | 34               | 200 | 2,69  | 6                | 323 |
| 6,40 | 84               | 020 | 2,67  | 6                | 233 |
| 5,91 | 21               | 002 | 2,63  | 16               | 430 |
| 5,63 | 18               | 021 | 2,58  | 11               | 050 |
| 5,37 | 15               | 012 | 2,55  | 10               | 403 |
| 5,01 | 24               | 112 | 2,50  | 7                | 413 |
| 4,62 | 13               | 220 | 2,48  | 9                | 151 |
| 4,46 | 10               | 300 | 2,46  | 9                | 304 |
| 4,15 | 8                | 122 | 2,43  | 6                | 333 |
| 4,04 | 100              | 031 | 2,36  | 15               | 052 |
| 3,78 | 7                | 013 | 2,27  | 6                | 522 |
| 3,66 | 13               | 320 | 2,23  | 6                | 205 |
| 3,42 | 19               | 312 | 2,22  | 6                | 025 |
| 3,34 | 5                | 400 | 2,19  | 9                | 433 |
| 3,28 | 10               | 213 | 2,15  | 7                | 144 |
| 3,23 | 10               | 410 | 2,111 | 7                | 225 |
| 3,21 | 15               | 401 | 2,044 | 15               | 260 |
| 3,10 | 27               | 041 | 2,029 | 57               | 443 |
| 2,99 | 9                | 331 | 1,975 | 7                | 006 |
| 2,96 | 9                | 104 | 1,952 | 9                | 631 |
| 2,89 | 10               | 104 | 1,908 | 14               | 361 |

T A B L A - XXI

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL MALONATO DE  
URANILO Y LITIO MONOHIDRATO

Ortorrómico:  $a = 16,597 (9) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,480 (8) \text{ \AA}$ ,  
 $c = 11,774 (6) \text{ \AA}$

| d(A)  | I/I <sub>0</sub> | hkl | d(A)  | I/I <sub>0</sub> | hkl |
|-------|------------------|-----|-------|------------------|-----|
| 11,86 | 100              | 001 | 2,63  | 13               | 124 |
| 8,32  | 37               | 200 | 2,58  | 16               | 530 |
| 5,88  | 38               | 002 | 2,54  | 22               | 314 |
| 5,32  | 16               | 012 | 2,50  | 15               | 602 |
| 4,79  | 51               | 202 | 2,45  | 15               | 612 |
| 4,48  | 42               | 212 | 2,43  | 13               | 441 |
| 4,28  | 11               | 022 | 2,40  | 13               | 404 |
| 4,15  | 33               | 030 | 2,357 | 15               | 005 |
| 4,02  | 31               | 302 | 2,352 | 15               | 433 |
| 3,92  | 28               | 003 | 2,332 | 14               | 105 |
| 3,79  | 15               | 222 | 2,265 | 18               | 205 |
| 3,71  | 23               | 230 | 2,217 | 16               | 720 |
| 3,45  | 26               | 420 | 2,153 | 13               | 632 |
| 3,39  | 15               | 032 | 2,110 | 20               | 053 |
| 3,31  | 17               | 421 | 2,101 | 20               | 451 |
| 3,28  | 34               | 412 | 2,077 | 14               | 524 |
| 3,07  | 26               | 140 | 2,052 | 19               | 035 |
| 3,01  | 40               | 041 | 2,036 | 15               | 641 |
| 2,93  | 13               | 502 | 2,016 | 13               | 604 |
| 2,87  | 15               | 014 | 1,969 | 15               | 820 |
| 2,84  | 13               | 521 | 1,921 | 21               | 505 |
| 2,80  | 19               | 133 | 1,880 | 12               | 045 |
| 2,76  | 28               | 600 | 1,835 | 12               | 803 |
| 2,69  | 15               | 601 | 1,786 | 16               | 070 |
| 2,67  | 15               | 024 | 1,755 | 14               | 416 |

T A B L A - XXII

RESUMEN DE LA TERMOLISIS DEL MALONATO DE URANILO Y LITIO TRIHIDRATO

| Compuesto  | Efecto térmico<br>Intervalo, °C<br>ATD TG | Transformación   | Pérdida de peso, %<br>Calculada Encontrada |
|--|---|--|--|
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2)_2\text{Li}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 90 - 170                                  | Eliminación de 2 molé-<br>culas de agua                    | 6,64 6,60                                  |
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2)_2\text{Li}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | 170-185<br>185 - 240                      | Cambio de fase<br>Eliminación de 1 molé-<br>cula de agua   | 3,33 3,30                                  |
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2)_2\text{Li}_2$                           | 270 - 340                                 | Combustión. Reducción<br>de uranio (VI) a $\text{UO}_2$    | 18,82 18,21                                |
| $\text{UO}_2 + \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Li}_2$                                | 340 - 480                                 | Formación de diuranato<br>de litio y carbonato<br>de litio | 8,94 8,73                                  |
| $\text{U}_2\text{O}_7\text{Li}_2 + \text{CO}_3\text{Li}_2$                               | 600 - 700                                 | Formación de $\text{UO}_4\text{Li}_2$                      | 3,95 4,24                                  |



T A B L A - XXIIIDATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL MALONATO DE  
URANILO Y SODIO DIHIDRATO

Ortorrómbico:  $a = 13,93$  (1) A,  $b = 13,48$  (2) A,  
 $c = 12,38$  (2) A

| d(A) | I/I <sub>o</sub> | hkl | d(A) | I/I <sub>o</sub> | hkl |
|------|------------------|-----|------|------------------|-----|
| 6,74 | 47               | 020 | 2,89 | 10               | 142 |
| 6,08 | 48               | 201 | 2,86 | 10               | 332 |
| 5,94 | 35               | 021 | 2,83 | 11               | 204 |
| 5,60 | 92               | 012 | 2,79 | 11               | 323 |
| 5,52 | 28               | 211 | 2,76 | 10               | 124 |
| 4,82 | 18               | 220 | 2,68 | 11               | 431 |
| 4,32 | 27               | 122 | 2,58 | 12               | 304 |
| 3,83 | 15               | 320 | 2,54 | 8                | 333 |
| 3,63 | 28               | 032 | 2,49 | 11               | 342 |
| 3,58 | 15               | 312 | 2,37 | 9                | 441 |
| 3,51 | 16               | 132 | 2,36 | 10               | 530 |
| 3,44 | 30               | 213 | 3,32 | 20               | 025 |
| 3,37 | 22               | 410 | 2,25 | 10               | 053 |
| 3,35 | 100              | 401 | 2,23 | 11               | 334 |
| 3,27 | 17               | 140 | 2,15 | 20               | 315 |
| 3,16 | 15               | 141 | 2,11 | 14               | 541 |
| 3,13 | 12               | 331 | 2,08 | 8                | 162 |
| 3,09 | 16               | 004 | 2,03 | 10               | 353 |
| 3,05 | 11               | 033 | 2,01 | 8                | 452 |
| 2,97 | 18               | 133 | 1,98 | 25               | 700 |

T A B L A - XXIV

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL MALONATO DE  
URANILO Y SODIO

Ortorrómbico:  $a = 14,67 (7) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,38 (7) \text{ \AA}$ ,  
 $c = 12,1 (1) \text{ \AA}$ .

| d(A) | I/I <sub>0</sub> | hkl | d(A) | I/I <sub>0</sub> | hkl |
|------|------------------|-----|------|------------------|-----|
| 7,41 | 34               | 200 | 3,37 | 42               | 123 |
| 6,61 | 78               | 020 | 3,32 | 50               | 322 |
| 6,39 | 41               | 210 | 3,24 | 26               | 232 |
| 6,07 | 90               | 002 | 3,11 | 27               | 421 |
| 5,91 | 60               | 021 | 3,04 | 26               | 313 |
| 5,72 | 79               | 211 | 2,95 | 26               | 241 |
| 4,87 | 53               | 300 | 2,88 | 36               | 142 |
| 4,61 | 36               | 310 | 2,79 | 25               | 511 |
| 4,48 | 50               | 022 | 2,75 | 24               | 214 |
| 4,31 | 24               | 122 | 2,69 | 22               | 341 |
| 4,20 | 47               | 031 | 2,62 | 31               | 521 |
| 3,80 | 30               | 230 | 2,53 | 33               | 314 |
| 3,70 | 100              | 312 | 2,47 | 24               | 440 |
| 3,53 | 27               | 410 | 2,41 | 34               | 324 |
| 3,46 | 50               | 023 | 2,38 | 34               | 234 |

T A B L A - XXV

RESUMEN DE LA TERMOLISIS DEL MALONATO DE URANILO Y SODIO TRIHIDRATO

| Compuesto                               | Efecto térmico<br>Intervalo, °C<br>ATD      TG | Transformación                                       | Pérdida de peso, % |            |
|---|--|--|--------------------|------------|
|   |  |  | Calculada          | Econstrada |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Na_2 \cdot 2H_2O$ | 160 - 210                                      | Eliminación de 2 moléculas de agua                   | 6,47               | 6,45       |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Na_2$             | 260 - 330                                      | Combustión. Reducción de uranio (VI) a $UO_2$        | 18,35              | 17,65      |
| $UO_2 + C_3H_2O_4Na_2$                  | 330 - 470                                      | Formación de diuranato de sodio y carbonato de sodio | 8,63               | 8,21       |
| $U_2O_7Na_2 + CO_3Na_2$                 | 650 - 810                                      | Formación de $UO_4Na_2$                              | 3,97               | 3,90       |

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL MALONATO DE  
URANILO Y POTASIO MONOHIDRATO

Ortorr6mbico:  $a = 14,136 (7) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,256 (7) \text{ \AA}$ ,  
 $c = 12,334 (6) \text{ \AA}$

| d(A) | I/I <sub>o</sub> | hkl | d(A) | I/I <sub>o</sub> | hkl |
|------|------------------|-----|------|------------------|-----|
| 7,09 | 87               | 200 | 3,18 | 12               | 041 |
| 6,61 | 8                | 020 | 3,07 | 10               | 004 |
| 6,15 | 50               | 002 | 2,98 | 7                | 412 |
| 5,82 | 14               | 021 | 2,91 | 8                | 241 |
| 5,64 | 65               | 102 | 2,83 | 15               | 500 |
| 5,59 | 11               | 012 | 2,75 | 11               | 501 |
| 4,84 | 11               | 220 | 2,69 | 13               | 431 |
| 4,65 | 7                | 202 | 2,57 | 13               | 502 |
| 4,50 | 15               | 221 | 2,53 | 6                | 333 |
| 4,39 | 9                | 301 | 2,47 | 5                | 005 |
| 3,90 | 12               | 013 | 2,42 | 5                | 015 |
| 3,80 | 100              | 222 | 2,39 | 7                | 522 |
| 3,75 | 10               | 230 | 2,37 | 7                | 234 |
| 3,62 | 8                | 312 | 2,33 | 9                | 503 |
| 3,55 | 11               | 203 | 2,28 | 6                | 125 |
| 3,49 | 7                | 023 | 2,23 | 7                | 144 |
| 3,41 | 16               | 410 | 2,17 | 9                | 061 |
| 3,32 | 10               | 040 | 2,11 | 7                | 260 |
| 3,28 | 10               | 411 | 2,08 | 7                | 443 |
| 3,23 | 6                | 140 |      |                  |     |

T A B L A - XXVII

RESUMEN DE LA TERMOLISIS DEL MALONATO DE URANILO Y POTASIO MONOHIDRATO

| Compuesto                             | Efecto térmico<br>Intervalo, °C<br>ATD TG | Transformación   | Pérdida de peso, % |            |
|---------------------------------------|---|--|--------------------|------------|
|                                       |   |  | Calculada          | Encontrada |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}K_2 \cdot H_2O$ | 120 - 210                                 | Eliminación de 1 molé-<br>cula de agua                     | 3,15               | 3,13       |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}K_2$            | 250 - 320                                 | Combustión. Reducción<br>de uranio (VI) a $UO_2$           | 17,90              | 18,40      |
| $UO_2 + C_3H_2O_4K_2$                 | 320 - 490                                 | Formación de diuranato<br>potásico y carbonato<br>potásico | 8,45               | 8,77       |
| $U_2O_7K_2 + CO_3K_2$                 | 700 - 770                                 | Formación de $UO_4K_2$                                     | 3,83               | 4,27       |

T A B L A - XXVIII

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL MALONATO DE  
URANILO Y AMONIO MONOHIDRATO

Tetragonal:  $a = 10,941 (4) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,226 (4) \text{ \AA}$

| d(A)  | I/I <sub>0</sub> | hkl | d(A)  | I/I <sub>0</sub> | hkl |
|-------|------------------|-----|-------|------------------|-----|
| 11,00 | 57               | 100 | 3,01  | 6                | 202 |
| 7,70  | 57               | 110 | 2,90  | 5                | 212 |
| 6,04  | 16               | 101 | 2,65  | 10               | 410 |
| 5,49  | 100              | 200 | 2,54  | 7                | 401 |
| 5,28  | 20               | 111 | 2,35  | 12               | 103 |
| 4,36  | 21               | 201 | 2,31  | 5                | 421 |
| 3,87  | 9                | 220 | 2,30  | 5                | 113 |
| 3,66  | 48               | 300 | 2,027 | 9                | 422 |
| 3,46  | 22               | 310 | 1,867 | 11               | 441 |
| 3,40  | 6                | 221 | 1,816 | 3                | 531 |
| 3,26  | 5                | 112 | 1,760 | 5                | 333 |

121

T A B L A - XXIX

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL MALONATO  
DE URANILO Y AMONIO

| d (A) | I/10 | d (A) | I/10 |
|-------|------|-------|------|
| 7,31  | 100  | 3,27  | 22   |
| 6,67  | 44   | 3,04  | 12   |
| 6,02  | 38   | 2,97  | 11   |
| 5,75  | 55   | 2,89  | 18   |
| 5,42  | 15   | 2,80  | 13   |
| 5,17  | 9    | 2,63  | 20   |
| 4,89  | 23   | 2,43  | 11   |
| 4,48  | 29   | 2,27  | 12   |
| 3,99  | 13   | 2,123 | 16   |
| 3,83  | 86   | 2,034 | 13   |
| 3,70  | 24   | 1,966 | 8    |
| 3,52  | 20   | 1,923 | 9    |
| 3,44  | 13   |       |      |

T A B L A - XXX

RESUMEN DE LA TERMOLISIS DEL MALONATO DE URANIL Y AMONIO MONOHIDRATO

| Compuesto                                  | Efecto térmico<br>Intervalo, °C<br>ATD TC | Transformación                                    | Pérdida de peso, % |            |
|--|---|---|--------------------|------------|
|  |   |   | Calculada          | Encontrada |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}(NH_4)_2 \cdot H_2O$ | 100 - 170                                 | Eliminación de 1 molécula de agua                 | 3,41               | 3,38       |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}(NH_4)_2$            | 210 - 290                                 | Formación de uranato amónico y malonato de amonio | 24,43              | 25,30      |
| $U_2O_7(NH_4)_2 + C_3H_2O_4(NH_4)_2$       | 290 - 350                                 | Reducción de uranio (VI) a $UO_2$                 | 19,01              | 17,96      |
| $UO_2 + n C$                               | 350 - 600                                 | Oxidación a $U_3O_8$                              |                    |            |



T A B L A - XXXIDATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL SUCCINATO  
DE URANILO MONOHIDRATO

| d (A) | I/10 | d (A) | I/10 |
|-------|------|-------|------|
| 5,86  | 60   | 2,19  | 19   |
| 5,38  | 50   | 2,16  | 7    |
| 5,15  | 90   | 2,03  | 7    |
| 4,70  | 12   | 2,01  | 10   |
| 4,32  | 35   | 2,00  | 13   |
| 4,16  | 100  | 1,99  | 5    |
| 3,76  | 40   | 1,98  | 9    |
| 3,33  | 5    | 1,97  | 16   |
| 3,24  | 5    | 1,93  | 17   |
| 3,09  | 32   | 1,89  | 7    |
| 2,91  | 6    | 1,88  | 13   |
| 2,84  | 50   | 1,85  | 6    |
| 2,81  | 56   | 1,83  | 7    |
| 2,70  | 7    | 1,81  | 14   |
| 2,59  | 4    | 1,78  | 22   |
| 2,56  | 9    | 1,75  | 8    |
| 2,45  | 22   | 1,74  | 23   |
| 2,43  | 19   | 1,63  | 9    |
| 2,36  | 10   | 1,62  | 8    |
| 2,31  | 12   | 1,61  | 8    |
| 2,28  | 26   | 1,58  | 16   |
| 2,26  | 17   | 1,55  | 9    |
| 2,22  | 29   |       |      |

T A B L A - XXXII

RESUMEN DE LA TERMOLISIS DEL SUCCINATO DE URANILO MONOHIDRATO

| Compuesto                      | Efecto térmico<br>Intervalo, °C<br>ATD TG | Transformación  | Pérdida de peso, % |            |
|--------------------------------|---|---|--------------------|------------|
|                                |   |   | Calculada          | Encontrada |
| $\{UO_2(C_4H_4O_4) \cdot H_2O$ | 240 - 285                                 | Eliminación de 1 molé-<br>cula de agua  | 4,45               | 4,43       |
| $\{UO_2(C_4H_4O_4)\}$          | 360 - 400                                 | Combustión. Reducción<br>de uranio (VI) a $UO_2$ .<br>Cantidad indeterminada<br>de carbón | 28,73              | 20,57      |
| $UO_2 + m C$                   | 400 - 550                                 | $CO_2, (+ n U_3O_8)$  |                    | 6,33       |
| $UO_2$                         | 550 - 750                                 | Oxidación a $U_3O_8$  | + 2,64             | + 0,92     |

T A B L A - XXXIII

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL SUCCINATO  
DE URANILO DIHIDRATO

| d (A) | I/I <sub>o</sub> | d (A) | I/I <sub>o</sub> |
|-------|------------------|-------|------------------|
| 6,06  | 100              | 2,14  | 15               |
| 5,36  | 55               | 2,10  | 15               |
| 5,09  | 82               | 2,08  | 5                |
| 4,46  | 85               | 2,06  | 14               |
| 3,76  | 23               | 2,03  | 5                |
| 3,65  | 59               | 2,01  | 14               |
| 3,17  | 5                | 1,95  | 11               |
| 3,10  | 49               | 1,92  | 10               |
| 3,06  | 27               | 1,89  | 12               |
| 3,01  | 23               | 1,86  | 8                |
| 2,87  | 19               | 1,82  | 10               |
| 2,74  | 8                | 1,79  | 13               |
| 2,65  | 23               | 1,78  | 13               |
| 2,62  | 10               | 1,76  | 13               |
| 2,54  | 8                | 1,74  | 5                |
| 2,43  | 25               | 1,72  | 5                |
| 2,40  | 19               | 1,70  | 3                |
| 2,37  | 12               | 1,67  | 8                |
| 2,27  | 23               | 1,62  | 6                |
| 2,26  | 17               | 1,61  | 13               |
| 2,24  | 11               | 1,59  | 6                |
| 2,22  | 14               | 1,58  | 7                |
| 2,16  | 34               |       |                  |

T A B L A - XXXIV

RESUMEN DE LA TERMOLISIS DEL SUCCINATO DE URANILO DIHIDRATO

| Compuesto   | Efecto térmico<br>Intervalo, °C<br>ATD TC | Transformación  | Pérdida de peso, % |            |
|---|---|---|--------------------|------------|
|   |   |   | Calculada          | Encontrada |
| {UO <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )} · 2H <sub>2</sub> O | 140 -                                     | Eliminación de 1 molécula de agua   | 4,26               | 4,25       |
|   | 180 - 190                                 | Cambio de fase  |                    |            |
| {UO <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )} · H <sub>2</sub> O  | 210 -                                     | Eliminación de 1 molécula de agua   | 4,27               | 4,26       |
|   | 270                                       |   |                    |            |
| {UO <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )}                     | 360 -                                     | Combustión. Reducción de uranio (VI) a UO <sub>2</sub> . Cantidad indeterminada de carbón | 27,50              | 20,49      |
|   | 400                                       |   |                    |            |
| UO <sub>2</sub> + m C   | 400 -                                     | CO <sub>2</sub> , ( + n U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )                                   |                    | 5,26       |
| UO <sub>2</sub>   | 550 -                                     | Oxidación a U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>   | +2,53              | +0,80      |
|   | 750                                       |   |                    |            |

T A B L A - XXXV

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL SUCCINATO DE  
URANILO Y SODIO TETRAHIDRATO

Ortorrómico: a = 14,72 (1) Å, b = 13,65 (1) Å,  
c = 12,50 (1) Å

| d(Å) | I/I <sub>0</sub> | hkl | d(Å)  | I/I <sub>0</sub> | hkl |
|------|------------------|-----|-------|------------------|-----|
| 9,02 | 9                | 011 | 3,12  | 12               | 004 |
| 7,37 | 17               | 200 | 3,09  | 9                | 412 |
| 6,82 | 100              | 020 | 3,01  | 20               | 133 |
| 6,24 | 13               | 002 | 2,94  | 7                | 500 |
| 5,94 | 12               | 021 | 2,87  | 12               | 422 |
| 5,66 | 10               | 012 | 2,81  | 10               | 214 |
| 5,27 | 7                | 112 | 2,80  | 7                | 340 |
| 5,03 | 7                | 220 | 2,75  | 4                | 403 |
| 4,87 | 40               | 300 | 2,72  | 10               | 050 |
| 4,75 | 41               | 202 | 2,66  | 5                | 502 |
| 4,61 | 5                | 022 | 2,61  | 4                | 512 |
| 4,36 | 11               | 130 | 2,57  | 4                | 034 |
| 4,16 | 7                | 003 | 2,48  | 5                | 243 |
| 4,09 | 16               | 131 | 2,43  | 7                | 234 |
| 3,97 | 19               | 013 | 2,41  | 6                | 610 |
| 3,84 | 29               | 113 | 2,38  | 7                | 404 |
| 3,72 | 6                | 312 | 2,36  | 5                | 433 |
| 3,63 | 9                | 203 | 2,33  | 10               | 215 |
| 3,55 | 13               | 023 | 2,319 | 6                | 125 |
| 3,45 | 4                | 123 | 2,310 | 5                | 620 |
| 3,41 | 9                | 040 | 2,278 | 9                | 144 |
| 3,35 | 4                | 322 | 2,248 | 5                | 160 |
| 3,27 | 9                | 232 | 2,215 | 10               | 161 |
| 3,22 | 4                | 331 | 2,160 | 9                | 451 |
| 3,17 | 9                | 303 |       |                  |     |

T A B L A - XXXVI

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL  $\beta$  - SUCCINATO  
DE URANILO Y SODIO MONOHIDRATO

| d (Å) | I/I <sub>0</sub> |
|-------|------------------|
| 6,70  | 50               |
| 5,79  | 100              |
| 5,57  | 25               |
| 4,67  | 100              |
| 4,29  | 50               |
| 4,00  | 50               |
| 3,61  | 75               |
| 3,27  | 75               |
| 3,07  | 50               |
| 3,02  | 50               |
| 2,84  | 25               |
| 2,29  | 25               |

T A B L A - XXXVII

RESUMEN DE LA TERMOLISIS DEL SUCCINATO DE URANILO Y SODIO TETRAHIDRATO

| Compuesto  | Efecto térmico<br>Intervalo, °C<br>ATD TG | Transformación   | Pérdida de peso, % |            |
|--|---|--|--------------------|------------|
|  |   |  | Calculada          | Encontrada |
| $\{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3\}\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$         | 90 - 190                                  | Eliminación de 3 moléculas de agua   | 5,37               | 5,65       |
| $\alpha - \{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3\}\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 290 - 235                                 | Cambio de fase   |                    |            |
| $\beta - \{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3\}\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | 345 - 520                                 | Combustión. Reducción de uranio (VI) a $\text{UO}_2$ . Formación de $\text{CO}_3\text{Na}_2$ | 30,43              | 29,35      |
| $2 \text{UO}_2 + \text{CO}_3\text{Na}_2$   | 520 - 765                                 | Formación de $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2$   | 1,19               | 2,10       |

T A B L A - XXXVIII

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL SUCCINATO  
DE URANILO Y POTASIO

| d (A) | I/I <sub>o</sub> | d (A) | I/I <sub>o</sub> |
|-------|------------------|-------|------------------|
| 10,46 | 15               | 2,63  | 10               |
| 9,84  | 34               | 2,59  | 17               |
| 5,87  | 100              | 2,51  | 14               |
| 5,18  | 32               | 2,46  | 10               |
| 5,03  | 45               | 2,42  | 15               |
| 4,62  | 17               | 2,39  | 24               |
| 4,48  | 17               | 2,37  | 19               |
| 4,28  | 34               | 2,33  | 27               |
| 4,18  | 18               | 2,29  | 14               |
| 4,06  | 12               | 2,23  | 13               |
| 3,95  | 23               | 2,13  | 17               |
| 3,60  | 57               | 2,08  | 15               |
| 3,55  | 28               | 2,05  | 15               |
| 3,44  | 13               | 2,00  | 14               |
| 3,33  | 16               | 1,98  | 12               |
| 3,21  | 13               | 1,95  | 15               |
| 3,14  | 15               | 1,93  | 14               |
| 3,09  | 21               | 1,90  | 15               |
| 3,03  | 19               | 1,89  | 12               |
| 2,91  | 24               | 1,85  | 11               |
| 2,88  | 13               | 1,83  | 12               |
| 2,84  | 10               | 1,82  | 14               |
| 2,77  | 16               | 1,77  | 13               |
| 2,72  | 11               | 1,72  | 14               |
| 2,70  | 16               | 1,69  | 11               |



T A B L A - XXXIX

RESUMEN DE LA TERMOLISIS DEL SUCCINATO DE URANILO Y POTASIO

| Compuesto                      | Efecto térmico<br>Intervalo, °C<br>ATD TG | Transformación   | Pérdida de peso, % |            |
|--------------------------------|---|--|--------------------|------------|
|                                |   |  | Calculada          | Encontrada |
| $\{(UO_2)_2(C_4H_4O_4)_3\}K_2$ | 360 - 520                                 | Combustión. Reducción de uranio (VI) a $UO_2$ . Formación de $CO_3K_2$ | 29,81              | 29,26      |
| $2 UO_2 + CO_3K_2$             | 520 - 780                                 | Formación de $U_2O_7K_2$   | 2,08               | 2,24       |

T A B L A - X L

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL GLUTARATO DE URANILO

Tetragonal:  $a = 13,927 (6) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,321 (9) \text{ \AA}$

| d (Å) | I/I <sub>0</sub> | hkl |
|-------|------------------|-----|
| 6,91  | 87               | 200 |
| 5,92  | 75               | 111 |
| 5,03  | 19               | 201 |
| 4,62  | 100              | 300 |
| 4,06  | 26               | 221 |
| 3,86  | 58               | 320 |
| 3,66  | 31               | 002 |
| 3,48  | 18               | 400 |
| 3,41  | 5                | 321 |
| 3,24  | 39               | 202 |
| 3,05  | 23               | 411 |
| 3,00  | 20               | 331 |
| 2,86  | 24               | 421 |
| 2,78  | 22               | 430 |
| 2,65  | 12               | 322 |
| 2,58  | 8                | 520 |
| 2,52  | 30               | 402 |
| 2,43  | 6                | 521 |
| 2,37  | 18               | 422 |
| 2,33  | 11               | 441 |
| 2,29  | 9                | 610 |
| 2,20  | 22               | 620 |
| 2,17  | 11               | 540 |
| 2,11  | 11               | 621 |
| 2,08  | 15               | 630 |
| 1,96  | 16               | 710 |

T A B L A - XLI

RESUMEN DE LA TERMOLISIS DEL GLUTARATO DE URANILO

| Compuesto             | Efecto térmico<br>Intervalo, °C<br>ATD TG | Transformación  | Pérdida de peso, % |            |
|-----------------------|---|---|--------------------|------------|
|                       |   |   | Calculada          | Encontrada |
| $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}$ | 390 - 430                                 | Combustión. Reducción de uranio (VI) a $UO_2$ (+ n C) | 29,85              | 29,65      |
| $UO_2$ , (+ n C)      | 430 - 670                                 | Oxidación a $U_3O_8$ (+ n $CO_2$ )                    |                    |            |

T A B L A - XLII

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL GLUTARATO  
DE URANILO Y LITIO OCTAHIDRATO

Ortorrómbico:  $a = 16,02 (1) \text{ \AA}$ ,  $b = 15,12 (2) \text{ \AA}$ ,  
 $c = 12,85 (1) \text{ \AA}$

| d(A) | I/I <sub>0</sub> | hkl | d(A) | I/I <sub>0</sub> | hkl |
|------|------------------|-----|------|------------------|-----|
| 8,25 | 27               | 111 | 3,85 | 36               | 132 |
| 8,01 | 31               | 200 | 3,72 | 45               | 023 |
| 7,56 | 100              | 020 | 3,65 | 25               | 213 |
| 6,78 | 64               | 201 | 3,60 | 24               | 322 |
| 6,53 | 39               | 021 | 3,52 | 20               | 331 |
| 6,41 | 56               | 002 | 3,39 | 21               | 402 |
| 6,22 | 21               | 211 | 3,37 | 24               | 223 |
| 6,02 | 26               | 121 | 3,31 | 22               | 412 |
| 5,95 | 37               | 102 | 3,25 | 22               | 042 |
| 5,87 | 40               | 012 | 3,20 | 16               | 500 |
| 5,57 | 26               | 112 | 3,15 | 28               | 104 |
| 5,47 | 26               | 220 | 3,06 | 24               | 323 |
| 5,33 | 39               | 300 | 3,03 | 26               | 050 |
| 5,04 | 22               | 310 | 3,00 | 19               | 341 |
| 4,87 | 49               | 022 | 2,95 | 18               | 024 |
| 4,68 | 44               | 122 | 2,90 | 21               | 124 |
| 4,49 | 21               | 131 | 2,88 | 21               | 521 |
| 4,30 | 31               | 003 | 2,83 | 21               | 043 |
| 4,26 | 36               | 230 | 2,79 | 18               | 143 |
| 4,13 | 22               | 321 | 2,76 | 18               | 251 |
| 4,09 | 25               | 302 | 2,70 | 17               | 034 |
| 4,01 | 21               | 400 | 2,65 | 20               | 531 |
| 3,96 | 28               | 312 |      |                  |     |

T A B L A - XLIII

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL  $\beta$  -GLUTARATO

DE URANILO Y LITIO

| d (A) | I/I <sub>o</sub> |
|-------|------------------|
| 8,15  | 84               |
| 7,34  | 62               |
| 7,01  | 77               |
| 6,68  | 58               |
| 6,05  | 69               |
| 5,43  | 63               |
| 4,71  | 81               |
| 4,62  | 95               |
| 4,53  | 82               |
| 4,37  | 55               |
| 4,15  | 69               |
| 3,90  | 100              |
| 3,72  | 65               |
| 3,40  | 50               |
| 3,26  | 60               |
| 2,53  | 58               |

T A B L A - XLIV

RESUMEN DE LA TERMOLISIS DEL GLUTARATO DE URANILO Y LITIO OCTAHIDRATO

| Compuesto                                   | Efecto térmico<br>Intervalo, °C<br>ATD | Transformación   | Pérdida de peso, % |            |
|---|--|--|--------------------|------------|
|   |  |  | Calculada          | Encontrada |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Li_2 \cdot 8H_2O$ | 120 - 190                              | Eliminación de 8 molé-<br>culas de agua  | 13,24              | 12,38      |
| $\alpha - \{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Li_2$    | 260-290                                | Cambio de fase   |                    |            |
| $\beta - \{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Li_2$     | 350 - 530                              | Combustión. Reducción<br>de uranio (VI) a $UO_2$ .<br>Formación de $CO_3Li_2$<br>(+ n C) | 30,34              | 28,61      |
| $2 UO_2 + CO_3Li_2 (+ n C)$                 | 530 - 800                              | Formación de $U_2O_7Li_2$<br>+ (n+1) $CO_2$  | 1,11               | 2,97       |

T A B L A - XLV

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL GLUTARATO DE  
URANILO-HIDROGENOGLUTARATO DE LITIO TETRAHIDRATO

Tetragonal:  $a = 18,79 (1) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,76 (1) \text{ \AA}$ .

| d(A)  | I/I <sub>0</sub> | hkl | d(A) | I/I <sub>0</sub> | hkl |
|-------|------------------|-----|------|------------------|-----|
| 13,33 | 30               | 110 | 2,91 | 3                | 104 |
| 8,44  | 10               | 210 | 2,83 | 8                | 532 |
| 7,32  | 36               | 201 | 2,77 | 3                | 214 |
| 6,63  | 63               | 220 | 2,68 | 16               | 513 |
| 6,28  | 20               | 300 | 2,60 | 4                | 523 |
| 5,78  | 47               | 221 | 2,57 | 4                | 720 |
| 5,31  | 5                | 311 | 2,53 | 6                | 443 |
| 5,21  | 7                | 320 | 2,49 | 9                | 404 |
| 4,98  | 25               | 202 | 2,44 | 8                | 603 |
| 4,68  | 4                | 400 | 2,40 | 4                | 650 |
| 4,57  | 4                | 410 | 2,38 | 4                | 642 |
| 4,44  | 32               | 330 | 2,35 | 9                | 543 |
| 4,39  | 4                | 222 | 2,31 | 4                | 434 |
| 4,17  | 10               | 312 | 2,28 | 5                | 205 |
| 4,14  | 12               | 331 | 2,23 | 30               | 821 |
| 3,96  | 6                | 421 | 2,14 | 7                | 325 |
| 3,76  | 100              | 113 | 2,12 | 5                | 822 |
| 3,66  | 16               | 402 | 2,05 | 8                | 425 |
| 3,52  | 10               | 511 | 2,02 | 4                | 634 |
| 3,42  | 11               | 422 | 2,01 | 4                | 803 |
| 3,27  | 9                | 313 | 1,99 | 5                | 850 |
| 3,19  | 3                | 441 | 1,92 | 14               | 833 |
| 3,13  | 3                | 600 | 1,91 | 11               | 216 |
| 3,11  | 10               | 531 | 1,86 | 4                | 654 |
| 3,03  | 16               | 601 | 1,83 | 4                | 913 |

T A B L A - XLVI

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL GLUTARATO DE  
URANILO-HIDROGENOGLUTARATO DE LITIO

Tetragonal:  $a = 14,41 (1) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,77 (1) \text{ \AA}$

| d(A) | I/I <sub>0</sub> | hkl | d(A) | I/I <sub>0</sub> | hkl |
|------|------------------|-----|------|------------------|-----|
| 7,22 | 60               | 200 | 280  | 21               | 304 |
| 6,85 | 20               | 002 | 2,73 | 19               | 333 |
| 6,40 | 78               | 201 | 2,67 | 16               | 520 |
| 6,20 | 100              | 102 | 2,60 | 15               | 324 |
| 5,84 | 30               | 211 | 2,54 | 14               | 440 |
| 5,68 | 16               | 112 | 2,50 | 11               | 441 |
| 5,08 | 19               | 220 | 2,44 | 21               | 503 |
| 4,79 | 12               | 300 | 2,37 | 15               | 610 |
| 4,56 | 79               | 310 | 2,33 | 20               | 611 |
| 4,33 | 38               | 311 | 2,28 | 11               | 620 |
| 4,10 | 46               | 222 | 2,25 | 20               | 540 |
| 3,99 | 27               | 320 | 2,17 | 21               | 533 |
| 3,84 | 14               | 321 | 2,14 | 14               | 630 |
| 3,79 | 16               | 312 | 2,03 | 16               | 710 |
| 3,49 | 54               | 410 | 1,99 | 12               | 640 |
| 3,46 | 26               | 322 | 1,98 | 10               | 720 |
| 3,38 | 15               | 411 | 1,95 | 14               | 552 |
| 3,22 | 23               | 420 | 1,90 | 14               | 336 |
| 3,11 | 15               | 412 | 1,88 | 10               | 703 |
| 2,92 | 16               | 422 | 1,82 | 12               | 307 |



T A B L A - XLVII

RESUMEN DE LA TERMOLISIS DEL GLUTARATO DE URANILO-HIDROGENOGLUTARATO  
DE LITIO TETRAHIDRATO

| Compuesto  | Efecto térmico<br>Intervalo, °C<br>ATD TG | Transformación  | Pérdida de peso, % |            |
|--|---|---|--------------------|------------|
|  |   |   | Calculada          | Encontrada |
| $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}\{Li(C_5H_7O_4)\} \cdot 4H_2O$ | 90 - 160                                  | Fusión en el agua de cristalización y eliminación de 4 moléculas de agua          | 11,80              | 10,82      |
| $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}\{Li(C_5H_7O_4)\}$             | 200 - 270                                 | Descomposición en glutarato de uranilo y glutarato de litio                       | 10,19              | 10,83      |
| $\{UO_2(C_5H_6O_4)\} + Li_2(C_5H_6O_4)$            | 340 - 550                                 | Combustión. Reducción de uranio (VI) a $UO_2$ . Formación de $CO_3Li_2$ . (+ n C) | 27,51              | 26,74      |
| $UO_2 + CO_3Li_2$ . (+ n C)                        | 550 - 700                                 | Formación de $U_2O_7Li_2$ + (n+1) $CO_2$  | 1,22               | 3,20       |

T A B L A - XLVIII

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL GLUTARATO DE  
URANILO Y SODIO OCTOHIDRATO

Cúbico:  $a = 14,732 (1) \text{ \AA}$

| d(Å)  | I/I <sub>0</sub> | hkl | d(Å)  | I/I <sub>0</sub> | hkl   |
|-------|------------------|-----|-------|------------------|-------|
| 10,46 | 13               | 110 | 2,005 | 16               | 721   |
| 7,40  | 100              | 200 | 1,967 | 11               | 642   |
| 6,03  | 8                | 211 | 1,933 | 7                | 730   |
| 5,23  | 53               | 220 | 1,871 | 13               | 651   |
| 4,67  | 20               | 310 | 1,812 | 11               | 741   |
| 4,26  | 40               | 222 | 1,785 | 4                | 820   |
| 3,94  | 26               | 321 | 1,757 | 6                | 653   |
| 3,68  | 18               | 400 | 1,735 | 3                | 822   |
| 3,48  | 10               | 411 | 1,710 | 8                | 750   |
| 3,30  | 27               | 420 | 1,689 | 3                | 662   |
| 3,14  | 13               | 332 | 1,668 | 5                | 752   |
| 3,01  | 21               | 422 | 1,625 | 5                | 910   |
| 2,88  | 14               | 510 | 1,587 | 11               | 761   |
| 2,69  | 16               | 521 | 1,551 | 7                | 754   |
| 2,60  | 11               | 440 | 1,517 | 7                | 932   |
| 2,52  | 13               | 530 | 1,486 | 7                | 770   |
| 2,45  | 16               | 600 | 1,429 | 4                | 950   |
| 2,39  | 10               | 611 | 1,403 | 4                | 10.31 |
| 2,32  | 9                | 620 | 1,378 | 5                | 871   |
| 2,27  | 16               | 541 | 1,367 | 3                | 10.40 |
| 2,22  | 8                | 622 | 1,355 | 5                | 961   |
| 2,17  | 6                | 631 | 1,332 | 5                | 11.10 |
| 2,12  | 3                | 444 | 1,311 | 5                | 11.21 |
| 2,08  | 19               | 710 | 1,291 | 3                | 970   |
| 2,04  | 7                | 640 | 1,271 | 4                | 972   |

T A B L A - XLIX

RESUMEN DE LA TERMOLISIS DE GLUTARATO DE URANILO Y SODIO OCTAHIDRATO

| Compuesto                                   | Efecto térmico<br>Intervalo, °C<br>ATD TC | Transformación   | Pérdida de peso, % |            |
|---|---|--|--------------------|------------|
|   |   |  | Calculada          | Encontrada |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Na_2 \cdot 8H_2O$ | 110 - 190                                 | Eliminación de 8 molé-<br>culas de agua  | 12,86              | 12,84      |
|   | 190-230                                   | Cambio de fase   |                    |            |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Na_2$             | 340 - 450                                 | Combustión. Reducción<br>de uranio (VI) a $UO_2$ .<br>Formación de $CO_3Na_2$<br>(+ n C) | 29,47              | 26,62      |
|   | 450 - 750                                 | Formación de $U_2O_7Na_2$<br>+ (n+1) $CO_2$  | 1,08               | 3,74       |
| $2 UO_2 + CO_3Na_2 \cdot (+ n C)$           |   |  |                    |            |

T A B L A - I

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL GLUTARATO DE  
URANILO Y POTASIO TETRAHIDRATO

Ortorrómbico:  $a = 15,39$  (2) Å,  $b = 12,46$  (2) Å,  
 $c = 11,74$  (1) Å

| d(Å) | I/I <sub>0</sub> | hkl | d(Å) | I/I <sub>0</sub> | hkl |
|------|------------------|-----|------|------------------|-----|
| 9,67 | 8                | 110 | 2,49 | 3                | 050 |
| 7,77 | 62               | 200 | 2,47 | 10               | 530 |
| 6,21 | 24               | 020 | 2,44 | 16               | 043 |
| 5,87 | 100              | 002 | 2,42 | 15               | 503 |
| 5,26 | 53               | 012 | 2,41 | 9                | 151 |
| 4,85 | 21               | 220 | 2,40 | 6                | 034 |
| 4,64 | 3                | 202 | 2,37 | 7                | 513 |
| 4,27 | 12               | 022 | 2,30 | 2                | 015 |
| 4,02 | 35               | 130 | 2,28 | 4                | 234 |
| 3,91 | 19               | 031 | 2,25 | 8                | 523 |
| 3,81 | 15               | 131 | 2,23 | 13               | 442 |
| 3,69 | 50               | 312 | 2,21 | 9                | 215 |
| 3,52 | 3                | 411 | 2,17 | 3                | 125 |
| 3,39 | 30               | 032 | 2,15 | 6                | 541 |
| 3,32 | 17               | 023 | 2,11 | 12               | 225 |
| 3,26 | 11               | 420 | 2,10 | 12               | 315 |
| 3,20 | 10               | 402 | 2,09 | 10               | 352 |
| 3,11 | 15               | 412 | 2,08 | 10               | 153 |
| 3,07 | 17               | 500 | 2,07 | 8                | 060 |
| 3,01 | 3                | 041 | 2,06 | 5                | 720 |
| 2,94 | 11               | 004 | 2,02 | 8                | 135 |
| 2,89 | 6                | 240 | 2,00 | 8                | 260 |
| 2,80 | 14               | 241 | 1,96 | 9                | 062 |
| 2,74 | 7                | 431 | 1,94 | 7                | 730 |
| 2,61 | 9                | 124 | 1,91 | 4                | 551 |
| 2,56 | 4                | 600 | 1,87 | 8                | 811 |
| 2,54 | 3                | 432 | 1,86 | 5                | 145 |

175

T A B L A - L I

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL GLUTARATO DE  
URANILO Y POTASIO

| d (A) | I/I <sub>o</sub> |
|-------|------------------|
| 8,45  | 52               |
| 8,05  | 45               |
| 7,69  | 43               |
| 7,37  | 35               |
| 7,02  | 100              |
| 6,21  | 76               |
| 5,86  | 68               |
| 5,79  | 57               |
| 5,65  | 86               |
| 5,40  | 47               |
| 5,08  | 33               |
| 4,88  | 37               |
| 4,65  | 94               |
| 4,51  | 37               |
| 4,25  | 52               |
| 4,17  | 58               |
| 4,10  | 35               |
| 4,01  | 41               |
| 3,89  | 32               |
| 3,68  | 58               |
| 3,59  | 35               |
| 3,42  | 36               |
| 3,37  | 35               |
| 3,25  | 50               |
| 3,13  | 49               |
| 2,98  | 35               |
| 2,95  | 32               |
| 2,83  | 32               |
| 2,78  | 30               |
| 2,69  | 40               |

T A B L A - LII

RESUMEN DE LA TERMOLISIS DEL GLUTARATO DE URANILO Y POTASIO TETRAHIDRATO

| Compuesto                                  | Efecto térmico<br>Intervalo, °C<br>ATD | Transformación  | Pérdida de peso, % |            |
|--|--|---|--------------------|------------|
|  |  |   | Calculada          | Encontrada |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}K_2 \cdot 4H_2O$ | 100 - 155                              | Eliminación de 4 moléculas de agua  | 6,66               | 6,65       |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}K_2$             | 340 - 450                              | Combustión. Reducción de uranio (VI) a $UO_2$ .<br>Formación de $CO_3K_2$ , (+ n C) | 30,78              | 28,38      |
| $2 UO_2 + CO_3K_2, (+ n C)$                | 450 - 775                              | Formación de $U_2O_7K_2$ + (n+1) $CO_2$   | 0,90               | 3,32       |

T A B L A - L I I IDATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL GLUTARATO DE  
URANILO Y AMONIO DIHIDRATO

Ortorrómbico:  $a = 17,39$  (2) Å,  $b = 15,37$  (3) Å,  
 $c = 14,41$  (2) Å

| d(Å) | I/I <sub>0</sub> | hkl | d(Å) | I/I <sub>0</sub> | hkl |
|------|------------------|-----|------|------------------|-----|
| 8,69 | 43               | 200 | 3,25 | 5                | 233 |
| 7,66 | 30               | 020 | 3,13 | 24               | 502 |
| 7,43 | 5                | 201 | 3,06 | 10               | 512 |
| 7,18 | 60               | 002 | 3,00 | 4                | 051 |
| 6,89 | 100              | 120 | 2,97 | 18               | 423 |
| 6,30 | 72               | 121 | 2,92 | 6                | 342 |
| 6,14 | 70               | 112 | 2,90 | 14               | 522 |
| 5,80 | 4                | 300 | 2,84 | 7                | 105 |
| 5,44 | 48               | 310 | 2,79 | 3                | 115 |
| 5,01 | 5                | 122 | 2,76 | 5                | 513 |
| 4,84 | 22               | 031 | 2,73 | 6                | 205 |
| 4,56 | 21               | 013 | 2,69 | 7                | 025 |
| 4,44 | 34               | 113 | 2,66 | 17               | 125 |
| 4,40 | 7                | 321 | 2,65 | 15               | 612 |
| 4,09 | 79               | 023 | 2,61 | 10               | 424 |
| 3,96 | 17               | 123 | 2,56 | 7                | 060 |
| 3,89 | 38               | 322 | 2,51 | 5                | 244 |
| 3,79 | 5                | 420 | 2,46 | 7                | 260 |
| 3,68 | 16               | 223 | 2,43 | 9                | 542 |
| 3,60 | 60               | 004 | 2,40 | 10               | 405 |
| 3,59 | 26               | 313 | 2,34 | 35               | 702 |
| 3,53 | 23               | 104 | 2,31 | 16               | 154 |
| 3,46 | 10               | 500 | 2,27 | 10               | 551 |
| 3,36 | 21               | 422 | 2,23 | 7                | 730 |
| 3,29 | 9                | 511 | 2,22 | 13               | 453 |

T A B L A - L I VDATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL GLUTARATO DE  
URANILO Y AMONIO

| d(A) | I/I <sub>0</sub> | d(A) | I/I <sub>0</sub> |
|------|------------------|------|------------------|
| 8,46 | 37               | 4,04 | 70               |
| 7,72 | 46               | 3,73 | 43               |
| 6,97 | 57               | 3,66 | 28               |
| 6,41 | 94               | 3,60 | 33               |
| 5,96 | 57               | 3,54 | 37               |
| 5,82 | 91               | 3,42 | 47               |
| 5,43 | 80               | 3,36 | 32               |
| 5,14 | 32               | 3,29 | 47               |
| 4,91 | 35               | 3,23 | 43               |
| 4,73 | 40               | 3,14 | 37               |
| 4,64 | 100              | 3,02 | 31               |
| 4,52 | 45               | 2,95 | 28               |
| 4,30 | 33               | 2,90 | 37               |
| 4,23 | 56               | 2,87 | 34               |
| 4,12 | 32               | 2,75 | 47               |



T A B L A - LV

RESUMEN DE LA TERMOLISIS DEL GLUTARATO DE URANILO Y AMONIO DIHIDRATO

| Compuesto                                       | Efecto térmico<br>Intervalo, °C<br>ATD TG | Transformación   | Pérdida de peso, % |            |
|---|---|--|--------------------|------------|
|   |   |  | Calculada          | Encontrada |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$ | 70 - 110                                  | Eliminación de 2 molé-<br>culas de agua                              | 3,59               | 3,68       |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}(NH_4)_2$             | 170 - 260                                 | Descomposición en gluta-<br>rato de uranilo y gluta-<br>rato amónico | 16,58              | 16,55      |
| $\{UO_2(C_5H_6O_4)\}$                           | 390 - 435                                 | Combustión. Reducción de<br>uranio (VI) a $UO_2$ .<br>(+ n C)        | 23,82              | 23,75      |
| $UO_2$ . (+ n C)                                | 435 - 650                                 | Combustión del resto de<br>carbón. Oxidación a $U_3O_8$              |                    |            |

T A B L A - LVI

## ESQUEMA DE DESCOMPOSICION TERMICA DE LOS COMPLEJOS NEUTROS DE URANILO

| MAL. $\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   | SUCC. $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  | SUCC. $\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   | GLUT. $\text{UO}_2$   |
|--|--|--|---|
| $\downarrow$<br>100-135 °C<br>MAL. $\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br>$\downarrow$<br>180-250 °C<br>MAL. $\text{UO}_2$<br>$\downarrow$<br>330-380 °C<br>$\text{UO}_2$<br>$\downarrow$<br>380-440 °C<br>$\text{U}_3\text{O}_8$ | $\downarrow$<br>140-180 °C<br>SUCC. $\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br>$\downarrow$<br>210-270 °C<br>SUCC. $\text{UO}_2$<br>$\downarrow$<br>360-400 °C<br>$\text{UO}_2$<br>$\downarrow$<br>400-750 °C<br>$\text{U}_3\text{O}_8$ | $\downarrow$<br>240-285 °C<br>SUCC. $\text{UO}_2$<br>$\downarrow$<br>360-400 °C<br>$\text{UO}_2$<br>$\downarrow$<br>400-750 °C<br>$\text{U}_3\text{O}_8$ | $\downarrow$<br>390-430 °C<br>$\text{UO}_2$<br>$\downarrow$<br>430-670 °C<br>$\text{U}_3\text{O}_8$ |

MAL =  $(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)^{2-}$ , SUCC =  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)^{2-}$ , GLUT =  $(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)^{2-}$

T A B L A - LVII

ESQUEMAS DE DESCOMPOSICION TERMICA DE LAS SALES ALCALINAS DE MALONATO DE URANILO

| $\text{MAL}_2\text{UO}_2\text{Li}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  | $\text{MAL}_2\text{UO}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   | $\text{MAL}_2\text{UO}_2\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  |
|---|--|---|
| $\downarrow$<br>$\text{MAL}_2\text{UO}_2\text{Li}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br>$\downarrow$<br>$\text{MAL}_2\text{UO}_2\text{Li}_2$<br>$\downarrow$<br>$\text{UO}_2 + \text{MAL} \cdot \text{Li}_2$<br>$\downarrow$<br>$\text{U}_2\text{O}_7\text{Li}_2 + \text{CO}_3\text{Li}_2$<br>$\downarrow$<br>$\text{UO}_4\text{Li}_2$ | $\downarrow$<br>$\text{MAL}_2\text{UO}_2\text{Na}_2$<br>$\downarrow$<br>$\text{UO}_2 + \text{MAL} \cdot \text{Na}_2$<br>$\downarrow$<br>$\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + \text{CO}_3\text{Na}_2$<br>$\downarrow$<br>$\text{UO}_4\text{Na}_2$ | $\downarrow$<br>$\text{MAL}_2\text{UO}_2\text{K}_2$<br>$\downarrow$<br>$\text{UO}_2 + \text{MAL} \cdot \text{K}_2$<br>$\downarrow$<br>$\text{U}_2\text{O}_7\text{K}_2 + \text{CO}_3\text{K}_2$<br>$\downarrow$<br>$\text{UO}_4\text{K}_2$ |

$\text{MAL} = (\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)^{2-}$

T A B L A - LVIII

ESQUEMA DE DESCOMPOSICION TERMICA DE LAS SALES ALCALINAS DE SUCCINATO  
Y DE GLUTARATO DE URANILO

| SUCC <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O   | SUCC <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> K <sub>2</sub>  | GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O  | GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O  | GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> K <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O   |
|--|---|---|---|---|
| 90-190 °C<br>↓<br>α -SUCC <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O<br>↓<br>290-305 °C<br>↓<br>β -SUCC <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O<br>↓<br>345-520 °C<br>↓<br>UO <sub>2</sub> + CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub><br>↓<br>520-765 °C<br>↓<br>U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> | 360-520 °C<br>↓<br>UO <sub>2</sub> + CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub><br>↓<br>520-780 °C<br>↓<br>U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> K <sub>2</sub> | 120-190 °C<br>↓<br>α -GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Li <sub>2</sub><br>↓<br>260-290 °C<br>↓<br>β -GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Li <sub>2</sub><br>↓<br>350-530 °C<br>↓<br>UO <sub>2</sub> + CO <sub>3</sub> Li <sub>2</sub><br>↓<br>530-800 °C<br>↓<br>U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Li <sub>2</sub> | 110-190 °C<br>↓<br>GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub><br>↓<br>340-450 °C<br>↓<br>UO <sub>2</sub> + CO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub><br>↓<br>450-750<br>↓<br>U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> | 100-155 °C<br>↓<br>GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> K <sub>2</sub><br>↓<br>340-450 °C<br>↓<br>UO <sub>2</sub> + CO <sub>3</sub> K <sub>2</sub><br>↓<br>450-775 °C<br>↓<br>U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> K <sub>2</sub> |

SUCC = (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>, GLUT = (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

T A B L A - L I X

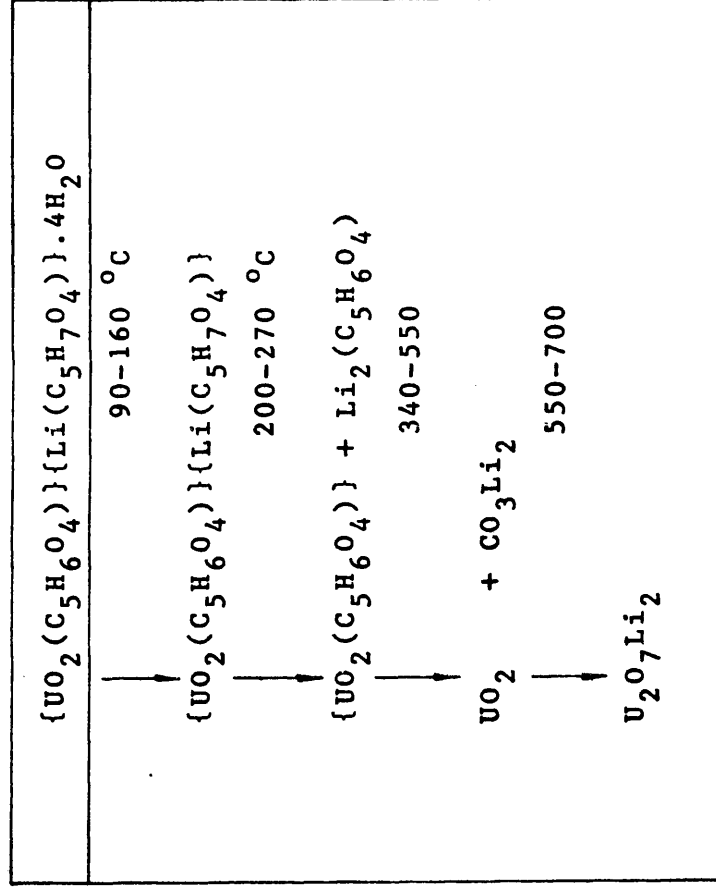
ESQUEMA DE DESCOMPOSICION TERMICA DE LAS SALES AMONICAS DE MALONATO  
Y DE GLUTARATO DE URANILO

| $\text{MAL}_2\text{UO}_2(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  | $\text{GLUT}_3(\text{UO}_2)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   |
|--|---|
| $\downarrow$<br>$100-170^\circ\text{C}$<br>$\text{MAL}_2\text{UO}_2(\text{NH}_4)_2$<br>$\downarrow$<br>$210-290^\circ\text{C}$<br>$\text{U}_2\text{O}_7(\text{NH}_4)_2 + \text{MAL}(\text{NH}_4)_2$<br>$\downarrow$<br>$290-350^\circ\text{C}$<br>$\text{UO}_2$<br>$\downarrow$<br>$350-600^\circ\text{C}$<br>$\text{U}_3\text{O}_8$ | $\downarrow$<br>$70-110^\circ\text{C}$<br>$\text{GLUT}_3(\text{UO}_2)_2(\text{NH}_4)_2$<br>$\downarrow$<br>$170-260^\circ\text{C}$<br>$\text{GLUT} \cdot \text{UO}_2 + \text{GLUT}(\text{NH}_4)_2$<br>$\downarrow$<br>$390-435^\circ\text{C}$<br>$\text{UO}_2$<br>$\downarrow$<br>$435-650^\circ\text{C}$<br>$\text{U}_3\text{O}_8$ |

$\text{MAL} = (\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)^{2-}$ ,  $\text{GLUT} = (\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)^{2-}$

T A B L A - L X

ESQUEMA DE DESCOMPOSICION TERMICA DEL GLUTARATO DE URANILO-HIDROGENOGLUTARATO  
DE LITIO TETRAHIDRATO



T A B L A - L X b i s

RESUMEN DE LOS DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X

| Compuesto  | Sistema cristalino | Parámetros cristalográficos, Å |           |           |
|--|--------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
|  |                    | a                              | b         | c         |
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$                      | Ortorrómbico       | 14,586(3)                      | 12,511(5) | 9,022(3)  |
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$                       | Ortorrómbico       | 14,59(1)                       | 12,53(1)  | 9,013(3)  |
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2)$  | Hexagonal          | 15,089(5)                      | 15,089(5) | 8,95(4)   |
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2) \cdot \text{Li}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$    | Ortorrómbico       | 13,37(1)                       | 12,88(1)  | 11,86(1)  |
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2) \cdot \text{Li}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$     | Ortorrómbico       | 16,597(9)                      | 12,480(8) | 11,774(6) |
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2) \cdot \text{Li}_2$                              | Amorfo             |                                |           |           |
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2) \cdot \text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$    | Ortorrómbico       | 13,93(1)                       | 13,48(2)  | 12,38(2)  |
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2) \cdot \text{Na}_2$                              | Ortorrómbico       | 14,67(7)                       | 13,38(7)  | 12,1(1)   |
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2) \cdot \text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$      | Ortorrómbico       | 14,136(7)                      | 13,256(7) | 12,334(6) |
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2) \cdot \text{K}_2$                               | Ortorrómbico       | 14,136(7)                      | 13,256(7) | 12,334(6) |
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2) \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Tetragonal         | 10,941(4)                      | 10,941(4) | 7,226(4)  |
| $(\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2)$  | Amorfo             |                                |           |           |

T A B L A - L X b i s cont.

## RESUMEN DE LOS DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X

| Compuesto   | Sistema cristalino | Parámetros cristalográficos, Å |           |           |
|---|--------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
|   |                    | a                              | b         | c         |
| $(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot \text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                               | Ortorrómico        | 14,72(1)                       | 13,65(1)  | 12,50(1)  |
| $\alpha - \{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3\} \text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$                         | Amorfo             |                                |           |           |
| $(\text{UO}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3$   | Tetragonal         | 13,927(6)                      | 13,927(6) | 7,321(9)  |
| $(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot \text{Li}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$                               | Ortorrómico        | 16,02(1)                       | 15,12(2)  | 12,85(1)  |
| $\alpha - \{(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3\} \text{Li}_2$  | Amorfo             |                                |           |           |
| $(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot \text{Na}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$                               | Cúbico             | 14,732(1)                      | 14,732(1) | 14,732(1) |
| $(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot \text{Na}_2$   | Amorfo             |                                |           |           |
| $(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot \text{K}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                                | Ortorrómico        | 15,39(2)                       | 12,46(2)  | 11,74(1)  |
| $(\text{UO}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                           | Ortorrómico        | 17,39(2)                       | 15,37(3)  | 14,41(2)  |
| $(\text{UO}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot \text{Li}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Tetragonal         | 18,79(1)                       | 18,79(1)  | 11,76(1)  |
| $(\text{UO}_2)(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_3 \cdot \text{Li}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_3$                           | Tetragonal         | 14,41(1)                       | 14,41(1)  | 13,77(1)  |



## **V. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA**



## V. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

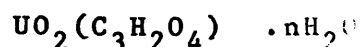
De los datos del análisis químico y análisis térmico de los compuestos de uranilo que se estudian en la presente memoria, se deduce:

- 1) todos los compuestos sintetizados se presentan en forma de hidratos de composición definida, exceptuando el succinato de uranilo y potasio y el glutarato de uranilo, que cristalizan anhidros;
- 2) mediante tratamiento térmico de los correspondientes hidratos, se han aislado los derivados anhidros de los compuestos de uranilo sinterizados, excepto en el caso del succinato de uranilo y sodio tetrahidrato, cuya última fase de deshidratación térmica obtenida es el succinato de uranilo y sodio monohidrato;
- 3) la deshidratación térmica de algunos compuestos tiene lugar en un solo proceso, mientras que la de otros se realiza en procesos sucesivos.

En el presente capítulo se da cuenta de los resultados obtenidos en el estudio de los mencionados compuestos, mediante la aplicación de la espectroscopia de absorción en el infrarrojo. El análisis comparativo de los espectros infrarrojos realizados sobre muestras hidratadas y anhidras ha proporcionado, en determinados casos, información complementaria que permite establecer el número de coordinación del uranilo en ambos tipos de complejos, hidratados y anhidros, y distinguir las moléculas de agua unidas al  $\text{UO}_2^{++}$ , de las situadas fuera de la esfera de coordinación.

## 5.1 Derivados complejos de uranilo con ácido malónico

### 5.1.1 Complejos neutros



$$n = 3, 1, 0.$$

En la Tabla LXI se han registrado las frecuencias e intensidades de las bandas asignadas a las vibraciones de uranilo y agua en los espectros infrarrojos de estos compuestos.

Se puede suponer para el malonato de uranilo trihidrato una estructura semejante a la del oxalato de uranilo trihidrato, estudiada por Jayadevan y Chackraburttty (53). El ión oxalato se comporta como ligando tetradentado (en coordinación 1,4), de modo que enlaza dos grupos uranilo utilizando los cuatro átomos de oxígeno en la coordinación. De las tres moléculas de agua, sólo una está ligada al uranilo a través del átomo de oxígeno, resultando ser cinco la coordinación de aquel y formando las cinco posiciones un pentágono no regular.

En el malonato de uranilo trihidrato, podría comportarse el ión malonato como ligando tetradentado, haciendo de unión entre dos grupos de uranilo (en coordinación 1,5 ó 1,3). El análisis térmico (secc. 4,3,1) y los espectros infrarrojos de las muestras hidratadas y anhidra aportan datos que permiten deducir que, de las tres moléculas de agua presentes en el compuesto trihidrato, solamente una está coordinada al uranilo, mientras que las otras dos, más lábiles y cuya eliminación no provoca cambios en la estructura, deben encontrarse como agua reticular, que pudiera estar unida por enlaces de hidrógeno entre sí o con los malonatos.

La vibración  $\nu_2$ ;  $\delta(\text{UO}_2)$  presenta una sola componente en los espectros de los malonatos de uranilo trihidrato y monohidrato, a  $256$  y  $252 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. En el malonato de uranilo anhidro, en que se supone simetría local en torno al uranilo  $D_{2h}$ , se asignan las dos bandas a  $248$  y  $270 \text{ cm}^{-1}$  como las vibraciones  $B_{2u}$  y  $B_{3u}$  de deformación del uranilo (54).

La vibración  $\nu_3$ ;  $\nu_{as}(\text{UO}_2)$  aparece siempre como una banda muy intensa, a  $933 \text{ cm}^{-1}$  en el malonato de uranilo trihidrato, a  $925 \text{ cm}^{-1}$  en el malonato de uranilo monohidrato y desdoblada en tres componentes muy próximas, a  $941$ ,  $949$  y  $954 \text{ cm}^{-1}$ , en el compuesto anhidro, desdoblamiento que podría estar producido por un efecto de correlación de campo en la celdilla unidad. La vibración  $\nu_1$ ;  $\nu_s(\text{UO}_2)$  ha permanecido inactiva en todos los casos.

La combinación  $\nu_1 + \nu_3$  sólo se observa en el espectro del malonato de uranilo anhidro, permitiendo calcular la posición de la  $\nu_1$ , tomando para la  $\nu_3$  el valor medio de las frecuencias de las tres componentes en que aparece desdoblada, y comprobándose en este caso la inactividad de la  $\nu_1$ ;  $\nu_s(\text{UO}_2)$ .

En el espectro infrarrojo del malonato de uranilo trihidrato aparecen dos bandas, a  $3620$  y  $3517 \text{ cm}^{-1}$ , que pueden ser originadas por resolución de las vibraciones  $\nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$  y  $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$  (55), o producidas por agua asociada por enlaces de hidrógeno, que origina siempre varias bandas en esta zona (56). La vibración  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  se registra como una banda intensa, a  $1643$  y  $1649 \text{ cm}^{-1}$ , en los compuestos tri- y monohidratos, respectivamente. (57). Valores por encima de  $1630 \text{ cm}^{-1}$  para la frecuencia de esta vibración, sugieren la presencia de agua coordinada (58).

También se observa en los espectros infrarrojos de los malonatos de uranilo trihidrato y monohidrato, a  $837$  y

835  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, la vibración  $\nu$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) de agua coordinada (59), que está ausente para el malonato de uranilo anhidro.

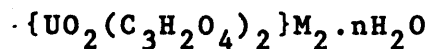
(Cuando se registró por primera vez el espectro infrarrojo del malonato de uranilo, considerado analíticamente anhidro, presentaba dos bandas en la zona de 3000  $\text{cm}^{-1}$  y de 1600  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a  $\nu$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y  $\delta$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) respectivamente, obteniéndose idéntico resultado cuantas veces se intentó forzar el proceso de deshidratación, elevando la temperatura hasta el límite de la estabilidad térmica del malonato de uranilo anhidro. Se ha conseguido malonato de uranilo sin resto de agua detectable en el infrarrojo, calentando las muestras, previamente deshidratadas, a 140  $^{\circ}\text{C}$ , sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$  y bajo vacío).

De los datos que se acaban de describir, complementados con los resultados de los ATD y TG, se puede deducir que los malonatos de uranilo trihidrato y monohidrato son acuocomplejos, en los que el uranilo tiene número de coordinación cinco, siendo cuatro el número de coordinación en el malonato de uranilo anhidro.

Los compuestos, por tanto, se formulan del modo siguiente:

|   |   |
|---|---|
| $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , | dioxo (malonato) acuouranio (VI) dihidrato, |
| $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})\}$ ,                           | dioxo (malonato) acuouranio (VI),           |
| $\{\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)\}$ ,   | dioxo (malonato) uranio (VI).               |

#### 5.1.2 Complejos aniónicos:



Me = Li, Na, K,  $\text{NH}_4$

En las Tablas LXII-LXV aparecen las frecuencias e intensidades de las bandas de absorción infrarroja asignadas a las vibraciones de uranilo y agua en los espectros de los derivados alcalinos y de amonio de malonato de uranilo.

Supone una limitación considerable para la interpretación de los espectros infrarrojos de esta serie de compuestos, el que sólo para el malonato de uranilo y amonio ha ya sido posible obtener muestras completamente anhidras, es decir, sin resto de agua detectable en el infrarrojo.

El compuesto más parecido a los que se estudian en este apartado cuya estructura se conoce, es el oxalato de uranilo y amonio,  $\{UO_2(C_2O_4)_2\} (NH_4)_2$  (60). La red cristalina está constituida por iones  $NH_4^+$  y grupos uranilo, penta coordinados por iones oxalato, formando aproximadamente una bipirámide pentagonal en torno al átomo de uranio. Un grupo oxalato es bidentado (en coordinación 1,4) y el otro es bidentado respecto a un átomo de uranio (coordinación 1,4) y monodentado respecto a otro. Esta disposición origina infinitas cadenas  $\{UO_2(C_2O_4)_2\}_n^{2n-}$  paralelas al eje c.

En las tablas citadas se observa que la vibración  $\delta(H_2O)$  aparece a frecuencias del orden de 10 a 20  $cm^{-1}$  por encima de 1630  $cm^{-1}$  en los malonatos de uranilo aniónicos, a excepción del malonato de uranilo y amonio monohidrato para el que aparece a 1625  $cm^{-1}$ , siendo también éste el único caso en que dicha vibración deja de hacerse presente en el espectro infrarrojo del derivado anhidro.

Se han asignado a la vibración  $\nu(H_2O)$  de agua coordinada las bandas siguientes: en los espectros de los malonatos de uranilo y litio trihidrato y monohidrato, la que aparece a 830  $cm^{-1}$ , y está ausente para el compuesto anhidro; la que presenta a 828  $cm^{-1}$  el malonato de uranilo y potasio monohidrato y que sigue apareciendo en el derivado analíticamente anhidro,

pero con menor intensidad; y en el registro del malonato de uranilo y amonio monohidrato, una banda que se observa a  $824\text{ cm}^{-1}$  y desaparece con la deshidratación del compuesto.

De admitir la existencia de agua coordinada al uranilo en esta serie de complejos, solamente podría estar coordinada una molécula en los malonatos de uranilo y litio monohidrato, malonato de uranilo y potasio monohidrato y malonato de uranilo y amonio monohidrato; y cabe suponer lo mismo para el malonato de uranilo y litio trihidrato, cuya deshidratación térmica procede de dos etapas sin que la eliminación de las dos primeras moléculas de agua, entre  $90$  y  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  (secc. 4.3.2), origine modificación en el espectro infrarrojo. La deshidratación térmica del malonato de uranilo y sodio dihidrato viene representada en la curva de ATD por un solo efecto endotérmico, entre  $160$  y  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La elevada temperatura a que se inicia el proceso de deshidratación, sugiere la posibilidad de que ambas moléculas estén coordinadas al uranilo.

La vibración  $\nu_3$  ;  $\nu_{as}$  ( $\text{UO}_2$ ) aparece en los malonatos de uranilo aniónicos a frecuencias que oscilan entre  $10$  y  $20\text{ cm}^{-1}$  por debajo de los valores registrados para los acuo-malonatos de uranilo; y no se modifica por efecto de la deshidratación de los compuestos, excepto para el malonato de uranilo y sodio dihidrato, en que la banda observada a  $905\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a  $918\text{ cm}^{-1}$  en el espectro infrarrojo del derivado anhidro.

El desplazamiento de la vibración  $\nu_3$  ;  $\nu_{as}$  ( $\text{UO}_2$ ) hacia frecuencias más bajas que las observadas en los acuo-malonatos de uranilo pentacoordinados, y por tratarse del mismo tipo de ligandos, podría indicar coordinación seis en los malonatos aniónicos, en caso de admitir también en éstos la existencia de agua coordinada al uranilo; pero incluso cabe pensar que la coordinación sea cinco, suponiendo una ordenación semejante a la descrita para el oxalato de uranilo y amonio, sin agua coordinada, y en la que al aumentar la relación de ligandos malonato en torno al uranilo, y debido a la mayor capacidad dadora de los mismos en comparación



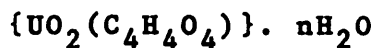
con el agua, también quedaría justificado el desplazamiento (11). Sin embargo, los datos aportados no parecen suficientes para decidir en favor de una u otra hipótesis.

Dado que no existe evidencia de que en todos los compuestos se encuentren las moléculas de agua, ni en qué número, coordinadas al uranilo, se ha preferido asignar a éstas la formulación siguiente:

|   |   |
|---|---|
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Li_2 \cdot 3H_2O,$    | dioxobis (malonato) uranato<br>(VI) de litio trihidrato,    |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Li_2 \cdot H_2O,$     | dioxobis (malonato) uranato<br>(VI) de litio monohidrato,   |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Li_2,$                | dioxobis (malonato) uranato<br>(VI) de litio,               |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Na_2 \cdot 2H_2O,$    | dioxobis (malonato) uranato<br>(VI) de sodio dihidrato,     |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}Na_2,$                | dioxobis (malonato) uranato<br>(VI) de sodio,               |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}K_2 \cdot H_2O,$      | dioxobis (malonato) uranato<br>(VI) de potasio monohidrato, |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}K_2,$                 | dioxobis (malonato) uranato<br>(VI) de potasio,             |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}(NH_4)_2 \cdot H_2O,$ | dioxobis (malonato) uranato<br>(VI) de amonio monohidrato,  |
| $\{UO_2(C_3H_2O_4)_2\}(NH_4)_2,$            | dioxobis (malonato) uranato<br>(VI) de amonio               |

## 5.2 Derivados complejos de uranilo con ácido succínico.

### 5.2.1 Complejos neutros:



$$n = 2, 1, 0.$$

En la Tabla LXVI se han registrado las frecuencias e intensidades asignadas a las vibraciones de uranilo y agua.

Entra en lo posible imaginar que el ion succinato se comporte en estos compuestos como ligando tetradentado, haciendo de unión entre dos grupos uranilo, con mayor probabilidad de la coordinación 1,3 sobre la 1,6, ya que ésta originaría un ciclo inestable de siete miembros.

En los espectros de los succinatos de uranilo dihidrato y monohidrato se registra la vibración  $\nu_2$  ;  $\delta$  ( $\text{UO}_2$ ) como una sola banda, a  $252 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que en el compuesto anhidro aparece desdoblada en dos componentes, a 240 y  $256 \text{ cm}^{-1}$ , hecho que puede indicar una simetría  $D_{2h}$  en éste último.

La vibración  $\nu_3$  ;  $\nu_{as}$  ( $\text{UO}_2$ ) aparece siempre como una banda muy intensa, a  $935 \text{ cm}^{-1}$ .

En los espectros infrarrojos de los compuestos hidratados se observa una banda débil a  $1795 \text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la combinación  $\nu_1 + \nu_3$  ( $\text{UO}_2$ ) y de donde se deduce que la  $\nu_1$  ( $\text{UO}_2$ ) podría ser una banda de intensidad media que en los espectros de ambos aparece a  $860 \text{ cm}^{-1}$ , si bien la intensidad de las mismas resulta excesiva para una vibración prohibida. El succinato de uranilo anhidro presenta la combinación  $\nu_1 + \nu_3$  ( $\text{UO}_2$ ) a  $1805 \text{ cm}^{-1}$ , comprobándose en este caso la inactividad de la vibración  $\nu_1$  ( $\text{UO}_2$ ).

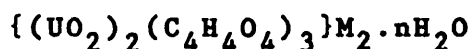
Se asigna a la vibración  $r$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) de agua coordinada una banda que aparece a  $830 \text{ cm}^{-1}$  en los espectros de los succinatos de uranilo dihidrato y monohidrato, y está ausente en el del derivado anhidro.

(Para lograr muestras de succinato de uranilo sin resto de agua detectable en el infrarrojo, ha sido necesario aplicar el procedimiento descrito en la secc. 5.1.1).

Comparando los datos de la espectroscopia infrarroja con los resultados del análisis térmico (secc. 4.4.2), se deduce que de las dos moléculas de agua del succinato de uranilo dihidrato, una es más lábil que la otra y su eliminación no se refleja en el espectro infrarrojo; en el derivado anhidro, por otra parte, ha desaparecido la banda atribuida a la vibración  $\nu$  ( $H_2O$ ) de agua coordinada y parece que existe simetría  $D_{2h}$  en torno al uranilo. Se concluye, por tanto, que los succinatos de uranilo dihidrato y monohidrato son acuo-complejos, con número de coordinación cinco para el uranilo, resultando ser cuatro en el complejo anhidro:

|  |  |
|--|--|
| $\{UO_2(C_4H_4O_4)(H_2O)\} \cdot H_2O$ , | dioxo (succinato) acuoouranio<br>(VI) monohidrato, |
| $\{UO_2(C_4H_4O_4)(H_2O)\}$ ,            | dioxo (succinato) acuoouranio<br>(VI),             |
| $\{UO_2(C_4H_4O_4)\}$ ,                  | dioxo (succinato) uranio (VI)                      |

### 5.2.2 Complejos aniónicos:



M = Na, K.

Es esta una serie limitada y desigual: los succinatos de uranilo y sodio se aislan siempre como hidratos, con cuatro y una molécula de agua, mientras, que el succinato de uranilo y potasio cristaliza anhidro.

En las Tablas LXVII y LXVIII se encuentran las asignaciones de las bandas de los espectros infrarrojos.

El compuesto más parecido cuya estructura es conocida y puede tomarse como referencia, posiblemente sea el trioxalato de diuranilo y amonio,  $\{(UO_2)_2(C_2O_4)_3\}(NH_4)_2$  (64). La red cristalina está constituida por iones  $NH_4^+$  y grupos uranilo pentacoor

dinados por iones oxalato, formando aproximadamente una bipi<sup>í</sup>rámide pentagonal en torno al átomo de uranio. Un oxalato es tá situado en un centro de simetría y es tetradentado, unido en coordinación 1,4 a dos átomos de uranio. El otro es biden<sup>u</sup>tado (en coordinación 1,4) hacia un átomo de uranio y monoden<sup>u</sup>tado hacia otro. Esta disposición origina infinitas cadenas dobles  $\{C_2O_4(UO_2)C_2O_4(UO_2)C_2O_4\}_n^{2n-}$  paralelas al eje c.

La vibración  $\delta$  ( $H_2O$ ) aparece a  $1630\text{ cm}^{-1}$  en los es<sup>u</sup>pectros de los succinatos de uranilo y sodio tetrahidrato y mo<sup>u</sup>nohidrato amorfo, y a  $1618\text{ cm}^{-1}$  para la fase cristalina del compuesto monohidrato.

En el espectro infrarrojo del succinato de uranilo y sodio monohidrato cristalino se observa un pronunciado desdo<sup>u</sup>blamiento de las vibraciones  $\nu_s$  ( $H_2O$ ), a  $3540\text{ cm}^{-1}$ , y  $\nu_{as}$  ( $H_2O$ ), a  $3620\text{ cm}^{-1}$ . La vibración  $\nu_2$  ( $UO_2$ ) presenta una sola componente en los derivados de sodio y de potasio, aproximada<sup>u</sup>mente a  $260\text{ cm}^{-1}$ . La vibración  $\nu_3$  ;  $\nu_{as}$  ( $UO_2$ ) se registra a  $920\text{ cm}^{-1}$  en el succinato de uranilo y potasio, a  $910\text{ cm}^{-1}$  para el succinato de uranilo y sodio tetrahidrato y a  $915\text{ cm}^{-1}$  en los succinatos de uranilo y sodio monohidratos, frecuencias sig<sup>u</sup>nificativamente por debajo de los  $935\text{ cm}^{-1}$ , que es valor obser<sup>u</sup>vado en los espectros de succinatos de uranilo neutros.

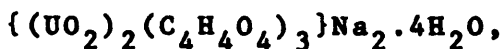
En todos los compuestos ha permaneciso inactiva la vibración  $\nu_1$  ;  $\nu_s$  ( $UO_2$ ); y se comprueba para el  $\beta$ -succinato de uranilo y sodio monohidrato y succinato de uranilo y pota<sup>u</sup>sio, mediante el cálculo de su posición en los registros a par<sup>u</sup>tir de la combinación  $\nu_1 + \nu_3$  ( $UO_2$ ), que aparece en ambos com<sup>u</sup>puestos, a  $1778$  y  $1763\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

El desplazamiento de la vibración  $\nu_3$  ;  $\nu_{as}$  ( $UO_2$ ) hacia frecuencias más bajas que el valor observado para los succinatos de uranilo dihidrato y monohidrato, con coordina<sup>u</sup>ción cinco, sugiere que deberá ser cinco o seis el número de

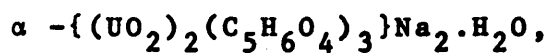
coordinación del uranilo en los complejos aniónicos: de los datos aportados no puede deducirse si los iones glutarato, pentacoordinando al grupo uranilo y debido a su mayor capacidad dadora respecto del agua, podrían justificar dicho desplazamiento, o si de hecho es seis el número de coordinación.

La coordinación cinco podría explicarse según un modelo parecido a la estructura del trioxalato de diuranato y amonio: un ion glutarato se comportaría como tetradentado, unido en probable coordinación 1,3 con preferencia a la 1,6, a dos grupos uranilo, mientras que otro sería bidentado (en coordinación 1,3) hacia un uranilo y monodentado hacia otro. En este modelo queda libre una posición de coordinación en torno al uranilo, que podría ser ocupada por una molécula de agua en el succinato de uranilo y sodio tetrahidrato, extremo que no parece probable a la vista de los resultados de infrarrojo y análisis térmico.

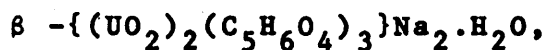
Los compuestos se formulan como sigue:



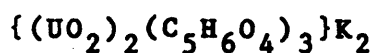
bisdioxotris (succinato)  
uranato (VI) de sodio tetra-  
hidrato,



$\alpha$  -bisdioxotris (succinato)  
uranato (VI) de sodio monohi-  
drato,



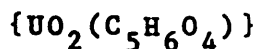
$\beta$  -bisdioxotris (succinato)  
uranato (VI) de sodio monohi-  
drato,



bisdioxotris (succinato) ura-  
nato (VI) de potasio,

### 5.3 Derivados complejos de uranilo con ácido glutárico

#### 5.3.1 Complejo neutro:

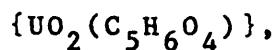


También es posible suponer para este compuesto una estructura en que el ion glutarato se comportará como ligando tetradentado (en probable coordinación 1,3), enlazando dos grupos uranilo.

En la Tabla LXIX se han registrado las frecuencias e intensidades de las bandas del espectro infrarrojo asignadas a las vibraciones de uranilo.

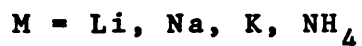
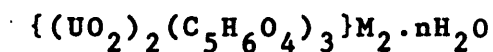
La vibración  $\nu_2$  ;  $\delta$  ( $\text{UO}_2$ ) aparece desdoblada en dos componentes, a 246 y 255  $\text{cm}^{-1}$ , dato que se viene considerando indicativo de simetría  $D_{2h}$  en torno al uranilo; la vibración  $\nu_3$  ;  $\nu_{as}$  ( $\text{UO}_2$ ) se observa como una banda muy intensa a 948  $\text{cm}^{-1}$ , frecuencia que sugiere número bajo de coordinación para el uranilo; y la banda de 1786  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a la combinación  $\nu_1 + \nu_3$  ( $\text{UO}_2$ ), permite comprobar que la  $\nu_1$  ;  $\nu_s$  ( $\text{UO}_2$ ) ha permanecido inactiva.

De lo expuesto se deduce que el uranilo tiene número de coordinación cuatro en este compuesto, cuya denominación sistemática sería:



dioxo (glutarato) uranio (VI)

### 5.3.2 Complejos aniónicos:



Se puede admitir como hipótesis de trabajo, que estos compuestos tengan una estructura parecida a la descrita (S (secc. 5.2.2) para el trioxalato de diuranilo y amonio. El ion glutarato se comportaría como ligando tetradentado, unido en probable coordinación 1,3 a dos grupos uranilo, y otro carboxilato podría ser bidentado (en coordinación 1,3) respecto a un uranilo y monodentado respecto a otro.

En las Tablas LXX-LXXII se encuentran las frecuencias e intensidades de las bandas de los espectros infrarrojos asignadas a las vibraciones de uranilo y agua.

La vibración  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  aparece a frecuencias del orden de  $10\text{ cm}^{-1}$  por encima de los  $1630\text{ cm}^{-1}$  en el glutarato de uranilo y litio octohidrato y glutarato de uranilo y potasio tetrahidrato, a  $1620\text{ cm}^{-1}$  en el glutarato de uranilo y sodio octahidrato y no se aprecia en el glutarato de uranilo y amonio dihidrato. El espectro del glutarato de uranilo y litio octahidrato presenta una banda de intensidad media a  $830\text{ cm}^{-1}$ , que también aparece, pero con menor intensidad, en la fase amorfa del derivado analíticamente anhidro y no se observa en la fase anhidra cristalina, que podría atribuirse a la vibración  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  de agua coordinada. La misma asignación puede darse a una banda débil que se registra en el espectro del glutarato de uranilo y sodio octahidrato, a  $845\text{ cm}^{-1}$ , y está ausente para el compuesto anhidro.

La vibración  $\nu_3 ; \nu_{as}(\text{UO}_2)$  aparece siempre a frecuencias más bajas que en el glutarato de uranilo, del orden de  $30\text{ cm}^{-1}$ , y sólo aumenta con la deshidratación para el glutarato de uranilo y litio octahidrato. En todos los compuestos ha permanecido inactiva la vibración  $\nu_1 ; \nu_s(\text{UO}_2)$ . En el espectro infrarrojo del glutarato de uranilo y potasio se observa la combinación  $\nu_1 + \nu_3(\text{UO}_2)$ , a  $1725\text{ cm}^{-1}$ , permitiendo calcular la posición de la  $\nu_1(\text{UO}_2)$  y comprobar su inactividad.

En los espectros de  $\beta$ -glutarato de uranilo y litio y glutarato de uranilo y potasio se observa el desdoblamiento de la vibración  $\nu_2 ; \delta(\text{UO}_2)$  en dos componentes, a  $245\text{--}256\text{ cm}^{-1}$  y  $260\text{--}270\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

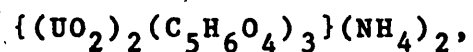
No resulta fácil deducir una interpretación de los datos de la espectroscopia infrarroja, aplicable al conjunto de compuestos de esta serie. Aparece claro, por el desplaza-

miento de la vibración  $\nu_3$  ;  $\nu_{as}$  ( $UO_2$ ), que el número de coordinación deberá ser en todos los compuestos mayor que cuatro. El análisis térmico no aporta información complementaria para determinar la existencia y número de moléculas de agua coordinada al uranilo, dado que la deshidratación de los compuestos se realiza siempre en un solo proceso, a temperaturas comprendidas entre los 70 y 190 °C. Si, como parece, existe simetría  $D_{2h}$  en torno al uranilo en el  $\beta$  -glutarato de uranilo y litio y glutarato de uranilo y potasio, no se encuentra explicación para la coordinación cinco o seis. Para los restantes complejos cabe suponer un modelo parecido al descrito para el trioxalato de diuranilo y amonio, con el uranilo pentacoordinado por iones glutarato, y en el que no está excluída la posibilidad de una molécula de agua coordinada, que completaría el número de coordinación seis.

Reduciendo las conclusiones a los límites que permiten los resultados obtenidos, se deben formular los compuestos como hidratos:

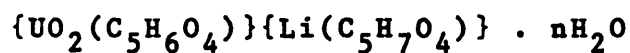
|   |  |
|---|--|
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Li_2 \cdot 8H_2O$ ,     | bisdioxotris (glutarato) uranato (VI) de litio octahidrato,    |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Li_2$ ,                 | bisdioxotris (glutarato) uranato (VI) de litio,                |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Na_2 \cdot 8H_2O$ ,     | bisdioxotris (glutarato) uranato (VI) de sodio octahidrato,    |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}Na_2$ ,                 | bisdioxotris (glutarato) uranato (VI) de sodio,                |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}K_2 \cdot 4H_2O$ ,      | bisdioxotris (glutarato) uranato (VI) de potasio tetrahidrato, |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}K_2$ ,                  | bisdioxotris (glutarato) uranato (VI) de potasio,              |
| $\{(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3\}(NH_4)_2 \cdot 2H_2O$ , | bisdioxotris (glutarato) uranato (VI) de amonio dihidrato,     |





bisdioxotris (glutarato) uranato (VI) de amonio.

5.3.3 Glutarato de uranilo-hidrógloglutarato de litio tetrahidrato y anhidro:



$$n = 4,0$$

Los espectros infrarrojos han confirmado la existencia de ácido no disociado en ambos compuestos. En efecto, la vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , característica de ácido carboxílico libre no asociado (65,66), se observa como una banda muy intensa en el glutarato de uranilo-hidrógloglutarato de litio tetrahidrato, a  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , y en el compuesto anhidro, a  $1710 \text{ cm}^{-1}$ .

T A B L A - LXI

FRECUECIAS DE LAS VIBRACIONES DE URANILO Y AGUA REGISTRADAS EN LOS ESPECTROS  
INFRARROJOS DE MALONATOS NEUTROS DE URANILO

| MAL.UO <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O |                          | MAL.UO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O |                          | MAL.UO <sub>2</sub> |                          | Asignación                              |
|--|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---|
| I                                      | $\nu$ , cm <sup>-1</sup> | I                                     | $\nu$ , cm <sup>-1</sup> | I                   | $\nu$ , cm <sup>-1</sup> |   |
| m                                      | 256                      | m                                     | 252                      | m                   | 248 }<br>270 }           | $\nu_2$ : $\delta$ (UO <sub>2</sub> )   |
| vvm                                    | 837                      | m                                     | 835                      |                     |                          | $r$ (H <sub>2</sub> O) coordinada       |
| s                                      | 933                      | s                                     | 925                      | calc.               | 857                      | $\nu_1$ : $\nu_s$ (UO <sub>2</sub> )    |
| s                                      | 1643                     | s                                     | 1649                     | s                   | 941 }<br>949 }<br>954 }  | $\nu_3$ : $\nu_{as}$ (UO <sub>2</sub> ) |
| mb<br>wb                               | 3130 }<br>3410 }         | wb<br>s                               | 3130 }<br>3400 }         | v                   | 1805                     | $\delta$ (H <sub>2</sub> O)             |
| m                                      | 3517                     |                                       |                          |                     |                          | $\nu_1 + \nu_3$ (UO <sub>2</sub> )      |
| s                                      | 3620                     |                                       |                          |                     |                          | $\nu$ (H <sub>2</sub> O)                |
|  |                          |                                       |                          |                     |                          | $\nu_s$ (H <sub>2</sub> O)              |
|  |                          |                                       |                          |                     |                          | $\nu_{as}$ (H <sub>2</sub> O)           |

MAL = (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

T A B L A - L X I I

FRECUENCIAS DE LAS VIBRACIONES DE URANILO Y AGUA REGISTRADAS EN LOS ESPECTROS  
INFRARROJOS DE MALONATOS DE URANILO Y LITIO

| MAL <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O |                     | MAL <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O |                     | MAL <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O |                     | Asignaciones  |
|---|---------------------|--|---------------------|---|---------------------|---|
| I   | ν, cm <sup>-1</sup> | I  | ν, cm <sup>-1</sup> | I   | ν, cm <sup>-1</sup> |   |
| m   | 252                 | m  | 248                 | m   | 248                 | ν <sub>2</sub> ; δ (UO <sub>2</sub> )               |
| w   | 830                 | w  | 830                 |   |                     | r (H <sub>2</sub> O) coordinada                     |
| vs  | 915                 | vs   | 915                 | vs  | 915                 | ν <sub>3</sub> ; ν <sub>as</sub> (UO <sub>2</sub> ) |
| s   | 1640                | s  | 1648                | vw  | 1640                | δ (H <sub>2</sub> O)                                |
| b   | 3460                | b  | 3460                | b   | 3440                | ν (H <sub>2</sub> O)                                |
| s   | 3600                | s  | 3575                |   |                     | ν <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O)                   |
|   |                     |  |                     |   |                     | ν <sub>as</sub> (H <sub>2</sub> O)                  |

MAL = (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

T A B L A - LXIII

FRECUENCIAS DE LAS VIBRACIONES DE URANILO Y AGUA REGISTRADAS EN LOS ESPECTROS  
INFRARROJOS DE MALONATOS DE URANILO Y SODIO

| MAL <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O |                          | MAL <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O |                          | Asignación                              |
|---|--------------------------|---|--------------------------|---|
| I   | $\nu$ , cm <sup>-1</sup> | I   | $\nu$ , cm <sup>-1</sup> |   |
| m   | 250                      | sh  | 248                      | $\nu_2$ ; $\delta$ (UO <sub>2</sub> )   |
| s   | 905                      | s   | 918                      | $\nu_3$ ; $\nu_{as}$ (UO <sub>2</sub> ) |
| b   | 1650                     | s   | 1655                     | $\delta$ (H <sub>2</sub> O)             |
| vb  | 3040 }<br>3340 }         |   |                          | $\nu$ (H <sub>2</sub> O)                |

MAL = (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

T A B L A - LXIV

FRECUENCIAS DE LAS VIBRACIONES DE URANILO Y AGUA REGISTRADAS EN LOS ESPECTROS  
INFRARROJOS DE MALONATOS DE URANILO Y POTASIO

| MAL <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> K <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O |                     | MAL <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> K <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O |                     | Asignación  |
|---|---------------------|--|---------------------|---|
| I   | ν, cm <sup>-1</sup> | I  | ν, cm <sup>-1</sup> |   |
| m   | 256                 | sh   | 254                 | ν <sub>2</sub> ; δ(UO <sub>2</sub> )                |
| m   | 828                 | w  | 822                 | r (H <sub>2</sub> O) coordinada                     |
| vs  | 908                 | s  | 904                 | ν <sub>3</sub> ; ν <sub>as</sub> (UO <sub>2</sub> ) |
| s   | 1640                | m  | 1640                | δ (H <sub>2</sub> O)                                |
| b   | 3450                |  |                     | ν <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O)                   |
| s   | 3520                |  |                     | ν <sub>as</sub> (H <sub>2</sub> O)                  |

MAL = (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

T A B L A - LXV

FRECUENCIAS DE LAS VIBRACIONES DE URANILO Y AGUA REGISTRADAS EN LOS ESPECTROS  
INFRARROJOS DE MALONATOS DE URANILO Y AMONIO

| MAL <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O |                     | MAL <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |                     | Asignación  |
|--|---------------------|--|---------------------|---|
| I  | ν, cm <sup>-1</sup> | I  | ν, cm <sup>-1</sup> |   |
| m  | 268                 | vw   | 270                 | ν <sub>2</sub> ; δ (UO <sub>2</sub> )               |
| w  | 824                 |  |                     | r (H <sub>2</sub> O) coordinada                     |
| s  | 905                 | s  | 905                 | ν <sub>3</sub> ; ν <sub>as</sub> (UO <sub>2</sub> ) |
| s  | 1625                |  |                     | δ (H <sub>2</sub> O)                                |
| m  | 3400                |  |                     | ν (H <sub>2</sub> O)                                |

MAL = (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

T A B L A - LXVI

FRECUENCIAS DE LAS VIBRACIONES DE URANILO Y AGUA REGISTRADAS EN LOS ESPECTROS  
INFRARROJOS DE SUCCINATOS NEUTROS DE URANILO

| SUCC.UO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O |                          | SUCC.UO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O |                          | SUCC.UO <sub>2</sub> |                          | Asignación                              |
|---|--------------------------|--|--------------------------|----------------------|--------------------------|---|
| I                                       | $\nu$ , cm <sup>-1</sup> | I                                      | $\nu$ , cm <sup>-1</sup> | I                    | $\nu$ , cm <sup>-1</sup> |   |
| m                                       | 252                      | m                                      | 252                      | m                    | 240 }<br>265 }           | $\nu_2$ : $\delta$ (UO <sub>2</sub> )   |
| w                                       | 830                      | w                                      | 830                      | m                    |                          | $r$ (H <sub>2</sub> O) coordinada       |
| m                                       | 860                      | m                                      | 860                      | calc.                | 870                      | $\nu_1$ : $\nu_s$ (UO <sub>2</sub> )    |
| vs                                      | 935                      | vs                                     | 935                      | s                    | 935                      | $\nu_3$ : $\nu_{aa}$ (UO <sub>2</sub> ) |
| vw                                      | 1624                     | vw                                     | 1624                     |                      |                          | $\delta$ (H <sub>2</sub> O)             |
| w                                       | 1795                     | w                                      | 1795                     | w                    | 1805                     | $\nu_1 + \nu_3$ (UO <sub>2</sub> )      |
| b                                       | 3340                     | b                                      | 3340                     |                      |                          | $\nu$ (H <sub>2</sub> O)                |

SUCC = (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

T A B L A - LXVII

FRECUENCIAS DE LAS VIBRACIONES DE URANILO Y AGUA REGISTRADAS EN LOS ESPECTROS  
INFRARROJOS DE SUCCINATOS DE URANILO Y SODIO

| SUCC <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O |                     | α-SUCC <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O |                     | β-SUCC <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O |                     | Asignación  |
|--|---------------------|---|---------------------|---|---------------------|---|
| I  | ν, cm <sup>-1</sup> | I   | ν, cm <sup>-1</sup> | I   | ν, cm <sup>-1</sup> |   |
| m  | 258                 | m   | 262                 | m   | 262                 | ν <sub>2</sub> ; (UO <sub>2</sub> )                 |
| s  | 910                 | s   | 914                 | calc.   | 863                 | ν <sub>1</sub> ; ν <sub>s</sub> (UO <sub>2</sub> )  |
| m  | 1630                | m   | 1632                | vs  | 915                 | ν <sub>3</sub> ; ν <sub>as</sub> (UO <sub>2</sub> ) |
|  |                     |   |                     |   | 1618                | δ (H <sub>2</sub> O)                                |
| b  | 3450                | sb  | 3440                | vvw   | 1778                | ν <sub>1</sub> + ν <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> )  |
| s  | 3600                | s   | 3620                | m   | 3540                | ν <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O)                   |
|  |                     |   |                     | s   | 3620                | ν <sub>as</sub> (H <sub>2</sub> O)                  |

SUCC = (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>



T A B L A - LXVIII

FRECUENCIAS DE LAS VIBRACIONES DE URANILO Y AGUA REGISTRADAS EN LOS ESPECTROS  
INFRARROJOS DE SUCCINATO DE URANILO Y POTASIO

| SUCC <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> K <sub>2</sub> |                       |   | Asignación                               |
|--|-----------------------|---|--|
| I  | $\nu, \text{cm}^{-1}$ |   |  |
| m  | 260                   |   | $\nu_2 : \delta \text{ (UO}_2\text{)}$   |
| calc.  | 843                   |   | $\nu_1 : \nu_s \text{ (UO}_2\text{)}$    |
| vs   | 920                   | } | $\nu_3 : \nu_{as} \text{ (UO}_2\text{)}$ |
| sh   | 928                   |   |  |
| w  | 1763                  |   | $\nu_1 : \nu_3 \text{ (UO}_2\text{)}$    |

SUCC - (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

T A B L A - LXXIX

FRECUENCIAS DE LAS VIBRACIONES DE URANILO Y AGUA REGISTRADAS EN LOS ESPECTROS  
INFRARROJOS DE GLUTARATO NEUTRO DE URANILO

| GLUT. $\text{UO}_2$ |  | Asignación                             |
|---------------------|--|--|
| I                   | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$                                 |  |
| $m$<br>$s_h$        | $\left. \begin{matrix} 246 \\ 255 \end{matrix} \right\}$ | $\nu_2$ ; $\delta$ ( $\text{UO}_2$ )   |
| calc.               | 838  | $\nu_1$ ; $\nu_s$ ( $\text{UO}_2$ )    |
| vs                  | 948  | $\nu_3$ ; $\nu_{as}$ ( $\text{UO}_2$ ) |
| vw                  | 1786   | $\nu_1 + \nu_3$ ( $\text{UO}_2$ )      |

GLUT =  $(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)^{2-}$

T A B L A - LXX

FRECUENCIAS DE LAS VIBRACIONES DE URANILO Y AGUA REGISTRADAS EN LOS ESPECTROS  
INFRARROJOS DE GLUTARATOS DE URANILO Y LITIO

| GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O<br>I<br>ν, cm <sup>-1</sup> |      | α-GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O<br>I<br>ν, cm <sup>-1</sup> |      | β-GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O<br>I<br>ν, cm <sup>-1</sup> |      | Asignación  |
|--|------|--|------|--|------|---|
| w  | 252  | w  | 250  | w  | 245  | ν <sub>2</sub> : δ (UO <sub>2</sub> )               |
| m  | 830  | w  | 830  | m  | 256  | r(H <sub>2</sub> O) coordinada                      |
| s  | 920  | s  | 922  | s  | 938  | ν <sub>3</sub> : ν <sub>as</sub> (UO <sub>2</sub> ) |
| m  | 1640 |  |      |  |      | δ (H <sub>2</sub> O)                                |
| b  | 3440 |  |      |  |      | ν <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O)                   |
| b  | 3580 | b  | 3500 | b  | 3500 | ν (H <sub>2</sub> O)                                |
|  |      |  |      |  |      | ν <sub>as</sub> (H <sub>2</sub> O)                  |

GLUT = (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

T A B L A - LXXI

FRECUENCIAS DE LAS VIBRACIONES DE URANILO Y AGUA REGISTRADAS EN LOS ESPECTROS  
INFRARROJOS DE GLUTARATOS DE URANILO Y SODIO

| GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O |                       | GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> |                       | Asignación                         |
|--|-----------------------|---|-----------------------|------------------------------------|
| I  | $\nu, \text{cm}^{-1}$ | I   | $\nu, \text{cm}^{-1}$ |                                    |
| m  | 260                   | m   | 258                   | $\nu_2 : \delta (\text{UO}_2)$     |
| w  | 845                   |   |                       | $r(\text{H}_2\text{O})$ coordinada |
| vs   | 922                   | vs  | 920                   | $\nu_3 : \nu_{as} (\text{UO}_2)$   |
| m  | 1620                  |   |                       | $\delta (\text{H}_2\text{O})$      |
| b  | 3460                  |   |                       | $\nu_s (\text{H}_2\text{O})$       |
| s  | 3610                  |   |                       | $\nu_{as} (\text{H}_2\text{O})$    |

GLUT =  $(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)^{2-}$

T A B L A - LXXII

FRECUENCIAS DE LAS VIBRACIONES DE URANILO Y AGUA REGISTRADAS EN LOS ESPECTROS  
INFRARROJOS DE GLUTARATOS DE URANILO Y POTASIO

| GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> K <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O |                          | GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> K <sub>2</sub> |                          | Asignación  |
|---|--------------------------|--|--------------------------|---|
| I   | $\nu$ , cm <sup>-1</sup> | I  | $\nu$ , cm <sup>-1</sup> |   |
| vw  | 255                      | w<br>m   | 260<br>270               | $\nu_2$ : $\delta$ (UO <sub>2</sub> )                       |
|   |                          | calc.  | 803                      | $\nu_1$ : $\nu_s$ (UO <sub>2</sub> )                        |
| vs<br>sh  | 905<br>920               | vs<br>sh   | 900<br>922               | $\nu_3$ : $\nu_{as}$ (UO <sub>2</sub> )                     |
| m<br>m  | 1635<br>1650             |  |                          | $\delta$ (H <sub>2</sub> O)                                 |
| s   | 3480                     | w  | 1725                     | $\nu_1 + \nu_3$ (UO <sub>2</sub> )                          |
| s   | 3580                     |  |                          | $\nu_s$ (H <sub>2</sub> O)<br>$\nu_{as}$ (H <sub>2</sub> O) |

GLUT = (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

T A B L A - L X A I I I

FRECUENCIAS DE LAS VIBRACIONES DE URANILO Y AGUA REGISTRADAS EN LOS ESPECTROS  
INFRARROJOS DE GLUTARATOS DE URANILO Y AMONIO

| GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O |                       | GLUT <sub>3</sub> (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |                       | Asignación                       |
|--|-----------------------|---|-----------------------|----------------------------------|
| I  | $\nu, \text{cm}^{-1}$ | I   | $\nu, \text{cm}^{-1}$ |                                  |
| m  | 255                   | m   | 255                   | $\nu_2 ; \delta (\text{UO}_2)$   |
| s<br>sh  | 908<br>920            | s<br>m  | 908<br>922            | $\nu_3 ; \nu_{as} (\text{UO}_2)$ |
| s  | 3460                  |   |                       | $\nu (\text{H}_2\text{O})$       |

GLUT = (C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>

## **VI. CONCLUSIONES**





## VI. CONCLUSIONES

A continuación se resumen los resultados más importantes obtenidos en el transcurso del trabajo que se acaba de exponer.

1. Se han sintetizado y estudiado mediante distintas técnicas instrumentales treinta y un compuestos, derivados de los ácidos malónico, succínico y glutárico con el ion uranilo y los cationes  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{NH}_4^+$ .

De estos compuestos, quince se han obtenido mediante síntesis directas, mientras que los dieciseis restantes han sido aislados como fases sólidas estables de los procesos de descomposición térmica de los primeros. Existían referencias bibliográficas de la síntesis de cuatro de aquellos; pero todos los demás son compuestos originales.

2. Atendiendo a la relación uranilo - carboxilato, se pueden clasificar los compuestos sintetizados en tres series: compuestos neutros, en los que dicha relación es 1:1 molar; succinatos de uranilo y glutaratos de uranilo aniónicos, en relación molar 1:1,5 y malonatos de uranilo aniónicos, cuya relación uranilo-malonato es 1:2 molar.

3. Los procesos de descomposición térmica que experimentan estos compuestos, han permitido clasificarlos en cuatro grupos, que se enumeran a continuación destacando los aspectos más significativos de cada uno de ellos:

- a) complejos neutros en los que, después de la deshidratación y combustión parcial de la materia orgánica, se ha puesto de manifiesto la formación de  $\text{UO}_2$  cúbico, como una fase intermedia a la formación de  $\text{U}_3\text{O}_8$  ortorrómbico.
- b) Sales alcalinas del malonato de uranilo, que dan como fase intermedia del proceso de descomposición una mezcla de

los correspondientes diuranatos y carbonatos alcalinos, los cuales, a su vez, reaccionan entre sí a temperatura más elevada, formando como resíduo estable uranato alcalino.

c) Sales alcalinas de succinato y de glutarato de uranilo, en cuya calcinación se ha comprobado la formación de una fase intermedia, constituida por  $UO_2$  y el correspondiente carbonato alcalino, que reaccionan a temperatura más alta para dar el diuranato alcalino, identificado como resíduo estable.

d) Sales amónicas de malonato y de glutarato de uranilo. Se caracteriza la termólisis de estos compuestos por la existencia de un proceso de descomposición endotérmico, que en el primero produce una mezcla de diuranato y malonato amónicos, mientras que en el segundo caso se forma glutarato de uranilo y glutarato amónico. El resíduo final de la calcinación es para ambos compuestos  $U_3O_8$  ortorrómbico.

4. Referente a la estabilidad térmica de los compuestos estudiados, se pueden establecer las siguientes conclusiones comparativas:

Los succinatos de uranilo hidratados son más estables que los correspondientes hidratos del malonato de uranilo.

En los complejos neutros anhidros, la estabilidad térmica aumenta en el sentido malonato < succinato < glutarato.

Se observa que la estabilidad térmica de los hidratos de las sales alcalinas y de amonio disminuye en el sentido  $Li > Na > K > NH_4$ , y es mayor en los malonatos que en los succinatos.

En los derivados alcalinos y amónicos anhidros se encuentra

que la estabilidad disminuye también en el sentido  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{NH}_4$ ; pero son más estables los succinatos y glutaratos que los malonatos.

5. Durante los procesos de descomposición térmica, se observa que todos los hidratos experimentan un cambio de fase cristalina cuando pierden parcial o totalmente el agua, exceptuando el malonato de uranilo y potasio monohidrato y la primera fase de deshidratación del malonato de uranilo trihidrato.

Se ha logrado distinguir dos formas polimórficas, una amorfa y otra cristalina, del succinato de uranilo y sodio monohidrato y del glutarato de uranilo y litio.

6. Ha sido posible el cálculo, mediante técnicas de difracción de rayos X de los parámetros cristalográficos de dieciocho de los compuestos sintetizados, asignándose los índices de Miller a las reflexiones correspondientes.
7. El estudio de los datos aportados por la espectroscopia infrarroja, juntamente con los resultados del análisis térmico, ha permitido deducir lo siguiente:

En los complejos neutros anhidros, los iones carboxilato se comportan como ligandos tetradentados, resultando ser cuatro el número de coordinación del uranilo; mientras que en los correspondientes hidratos, y debido a la presencia de una molécula de agua en la esfera de coordinación, dicho número es cinco.

En los malonatos de uranilo aniónicos el número de coordinación debe ser superior a cuatro. En los complejos anhidros el índice de coordinación más probable es cinco. Considerando, por otra parte, que es probable la existencia en los hidratos de una molécula de agua unida al uranilo, su número

de coordinación sería seis en estos compuestos.

También ha de ser superior a cuatro el número de coordinación del uranilo en los derivados aniónicos con los ácidos succínico y glutárico. Admitiendo que en las sales anhidras fuese cinco, quedaría la posibilidad de completar la coordinación seis en los hidratos, por unión de una molécula de agua, hecho del que no aparecen indicios para los succinatos de uranilo y sodio, que resulta más probable para los derivados alcalinos y amónicos del glutarato de uranilo.

## VII. BIBLIOGRAFIA



## VII. BIBLIOGRAFIA

1. The National Nuclear Energy Series, U.S.A. Atomic Energy Commission (Manhattan Project Technical Section)
2. G.T. Seaborg and J.J.Katz. The Actinide Elements. McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, 1954.
3. J.J. Katz and E. Rabinowitch. The Chemistry of Uranium. The Element, its Binary and Related Compounds. Dover Publications, Inc. New York, 1961.
4. I.I. Chernyaev. Complex Compounds of Uranium. Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem, 1966.
5. E.H.P. Cordfunke. The Chemistry of Uranium. Including its Applications in Nuclear Technology. Elsevier Publishing Company. 1969, pág. 6.
6. S. Glasstone y A. Sesonske. Ingeniería de reactores nucleares. Ed. Reverté, S.A. 1968, págs. 2 y 505.
7. E.H.P. Cordfunke, o.c., pág. 98.
8. C. Miyake and H.W. Nürnberg. J. inorg. nucl. Chem., 29, 2411-2429, (1967).
9. I.I. Chernyaev, o.c., pág. xi
10. W.H. Zachariasen. Acta Cryst. 8, 847 (1954).
11. S.P.McGlynn, J.K.Smith and W.C.Neely. J. Chem. Phys. 35, 105 (1961).
12. I.I. Chernyaev, o.c., pág. 1.
13. J.J. Katz and E. Rabinowitch, o.c., pág. 135.
14. B.G. Pozharskii, T.M. Sterlingova and A.E. Petrova Russ. J. Inorg. Chem. Comm. 27, 1340-44 (1962).

15. E.A. Ippolitova and N.I. Pechurova. Investigations in the field of Uranium Chemistry. ANL-TRANS-33. USEAEC. 89-100 (1961).
16. K.S. Rajan and A.E. Martell. J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 523-29 (1967).
17. A. Cassol, P. Di Bernardo, R. Portanova and L. Magon. Inorg. Chim. Acta, 7, 353-58 (1973).
18. E. Glueckauf and H.A.C. McKay. Nature, Lond. 165, 594 (1950).
19. L. Cattalini, U. Croatto, S. Degetto and E. Tondello. Inorg. Chim. Acta Reviews, 5, 19 (1971).
20. C.L. Grag and K.V. Narasimham. Spectr. Acta 27 A, 863 (1971).
21. J. I. Bullock. J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2257 (1967).
22. F.A. Hart and J.E. Newbery. J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 318 (1968).
23. Ya.K. Syrkin. Zhurnal Strukturnoi Khimii. 1, 389 (1960).
24. H. Fay. Am. Chem. J., 18, 269-89 (1896).
25. M.G. Courtois et M. Ch. Moureu. Comp. Rend., 158, 1688-91 (1914).
26. Rammelsberg. Jahresb der Chemie, 467 (1855).
27. A. von Müller, Z. anorg. Chem., 109, 235-74 (1920).
28. L.V. Azároff and M.J. Buerger. The Powder Method in X-Ray Crystallography. MacGraw-Hill Book Company, Inc. 1958, New York.
29. L.I. Mirkin. Handbook of X-Ray Analysis of Polycrystalline Materials Consultants Bureau. New York 1964.



30. W.Parrish. Advances in X-Ray Diffractometry and X-Ray Spectrography. Centrex Publishing Company, págs. 73-95, 1962.
31. W.M. Wendlandt. Thermal Methods of Analysis. Interscience Publishers. New York. 1964.
32. C. Duval. Inorganic Thermogravimetric Analysis. Elsevier Publishing Company. Amsterdam. 1963.
33. M. Tsutsui. Characterization of Organometallic Compounds Interscience Publishers. New York. 1969. pp. 50-52.
34. F. Pregl and Roth. Quantitative Organische Mikroanalyse Springer. Vienna. 1958. pp.34-79.
35. E.H.P. Cordfunke, o.c. pág. 233.
36. C. Duval, o.c. pp.659-60.
37. M.C. Ball, C.R.G. Birkett, D.S. Brown and M.J. Jaycock J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1527-29 (1974).
38. H.W. Dunn. X-Ray Diffraction Data for some Uranium Compounds. ORNL - 2092. pp.37-41 (1956).
39. C.J. Toussaint and A. Avogadro. J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 781-84 (1974).
40. MM. Bachelet, Cheylan, Duoís et Guolette. Bull. Soc. Chim. Fr., 1,441-44 (1956).
41. L.M. Kovba, Yu.P. Simanov, E.A. Ippollitova and V.I. Spitsyn Investigations in the field of Uranium Chemistry. ANL-TRANS-33. USAEC. 24-33 (1961).
42. E.H.P. Cordfunke and B.O. Loopstra. J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 2427-36 (1971).
43. K.M. Efremova, E.A. Ippolitova and Yu. P. Simanov. Investigations in the field of Uranium Chemistry. ANL-TRANS-33. USAEC. 44-51 (1961).

44. Yu.I.Gryzin and K.Z. Koryttsev. Russ. J. Inorg. Chem. 12,50-53 (1967).
45. T. Ito. Nature, 164, 755-56 (1949).
46. R.W.M. D'Eye and E. Wait. X-Ray Powder Photography in Inorganic Chemistry. Butterworths Scientific Publications. London. pp.70-100 (1960).
47. Método de mínimos cuadrados. Loast square unit cell refinement. Universidad de Friburgo (Alemania). Febrero de 1973.
48. X-Ray Powder Diffraction file, (American Society for Testing and Materials) ASTM. Philadelphia, número 2-0276.
49. X-Ray Powder Diffraction file, ASTM, número 5-0550.
50. NBS Circular 539, Vol. II, 33 (1953).
51. R.N. Shehelokov and V.I. Belomestnykh. Russ. J. Inorg. Chem., 14,1491-94 (1969).
52. W.I. Stuart and T.L. Whateley. Composition and Structure of Ammonium Uranates. AAEC/E 194.1968.
53. N.C. Jayadevan and D.M. Chackraburttty. Acta Cryst. B 28, 3178-82 (1972).
54. J.F. Arenas, R.M. Rojas y J. Bermúdez. Anales de Química, Madrid, 69,869-78 (1973).
55. P.J. Lucchesi and W.A. Glasson, J. Am. Chem. Soc. 78, 1347-48 (1956).
56. M. Hass and G.B.B.M. Sutheland. Proc. Roy Soc. London. A.236,427 (1956).
57. K. Nakamoto. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley-Interscience. New York. 1970, pp. 166-68.

58. C. Caville et H. Poulet. J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1581-87 (1973).
59. I. Nakazarka and T. Shimanonchi. Spectrochim. Acta 20, 429 (1964).
60. N.W. Alcock. J.C.S. Dalton. 1614-16 (1973).
61. E. Clementi. I.B.M. Research Paper R.J., 256 (1963)
62. J.I. Bullock and F.W. Parret. Can. J. of Chem., 48, 3095 (1970).
63. K.V. Narasimham. J. Mol. Spectr., 11, 128 (1963).
64. N.W. Alcok. J.C.S. Dalton, 1616-19 (1973).
65. P.J. Corish and W.H.T. Davison. J. Chem. Soc., 2, 2431-36 (1955).
66. S. Bratozz, D. Hadzi and N. Sheppard. Spectrochim. Acta 8, 249-61 (1956).



## **APENDICE**



T A B L A - LXXIV

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL MALONATO DE AMONIO

| Hidrato<br>d(A) | I/I <sub>0</sub> | Fase anhidra<br>d(A) | I/I <sub>0</sub> |
|-----------------|------------------|----------------------|------------------|
| 6,28            | 13               | 6,03                 | 34               |
| 6,05            | 77               | 5,39                 | 23               |
| 5,47            | 13               | 5,15                 | 71               |
| 5,34            | 41               | 5,02                 | 100              |
| 5,01            | 48               | 4,60                 | 61               |
| 4,32            | 18               | 4,17                 | 17               |
| 4,18            | 20               | 4,11                 | 17               |
| 4,11            | 22               | 4,00                 | 18               |
| 4,01            | 11               | 3,89                 | 39               |
| 3,90            | 39               | 3,67                 | 14               |
| 3,62            | 12               | 3,62                 | 14               |
| 3,56            | 100              | 3,54                 | 48               |
| 3,49            | 15               | 3,47                 | 67               |
| 3,39            | 51               | 3,40                 | 14               |
| 3,36            | 44               | 3,29                 | 23               |
| 3,29            | 13               | 3,19                 | 47               |
| 3,24            | 10               | 3,16                 | 49               |
| 3,08            | 70               | 3,08                 | 43               |
| 3,06            | 83               | 3,02                 | 80               |
| 3,02            | 42               | 2,98                 | 49               |
| 2,94            | 15               | 2,93                 | 17               |
| 2,87            | 11               | 2,85                 | 20               |
| 2,79            | 25               | 2,82                 | 37               |
| 2,74            | 23               | 2,79                 | 23               |
| 2,72            | 32               | 2,72                 | 29               |
| 2,65            | 8                | 2,59                 | 23               |
| 2,52            | 20               | 2,53                 | 40               |
| 2,45            | 63               | 2,49                 | 36               |

T A B L A - LXXV

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL GLUTARATO DE LITIO

| d(A) | I/I <sub>o</sub> | d(A) | I/I <sub>o</sub> |
|------|------------------|------|------------------|
| 6,91 | 100              | 2,41 | 8                |
| 4,69 | 17               | 2,33 | 30               |
| 4,33 | 46               | 2,30 | 16               |
| 4,15 | 15               | 2,25 | 4                |
| 3,88 | 4                | 2,21 | 4                |
| 3,64 | 4                | 2,18 | 4                |
| 3,48 | 59               | 2,14 | 4                |
| 3,34 | 72               | 2,06 | 3                |
| 3,08 | 14               | 2,03 | 4                |
| 2,93 | 6                | 1,99 | 8                |
| 2,87 | 6                | 1,94 | 3                |
| 2,55 | 10               | 1,91 | 3                |
| 2,52 | 5                | 1,85 | 7                |
| 2,48 | 6                | 1,83 | 5                |
| 2,44 | 13               | 1,81 | 3                |



LAUS DEO